

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese de doutorado

RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS: PROPRIEDADES MICRO E  
MACROSCÓPICAS APÓS CURA E ARMAZENADAS EM MEIOS QUE SIMULAM  
DIETA

Doutoranda: Betsy Kilian Martins Luiz

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Maykot Prates

Florianópolis

2007

RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS: PROPRIEDADES MICRO E  
MACROSCÓPICAS APÓS CURA E ARMAZENADAS EM MEIOS QUE SIMULAM  
DIETA

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS: PROPRIEDADES MICRO E  
MACROSCÓPICAS APÓS CURA E ARMAZENADAS EM MEIOS QUE SIMULAM  
DIETA

Betsy Kilian Martins Luiz

Tese de doutorado submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito para obtenção do título  
de Doutor em Ciência e Engenharia de  
Materiais, área de concentração em Polímeros

Florianópolis

2007

RESINAS COMPOSTAS FOTOATIVADAS: PROPRIEDADES MICRO E  
MACROSCÓPICAS APÓS CURA E ARMAZENADAS EM MEIOS QUE SIMULAM  
DIETA

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais no Programa de  
Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires – Orientador

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Maykot Prates – Co-orientador

---

Profa. Dra. Ana Maria Maliska – Coordenadora

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

---

Profa. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi

---

Prof. Dr. Rubens Nazareno Garcia

---

Prof. Dr. Marcelo Carvalho Chain

---

Prof. Dr. Pedro Luiz Barreto

**Dedico este trabalho a meus familiares e amigos  
que em todos os momentos  
demonstraram carinho, amor e compreensão.  
Em especial a Casimiro, Laura, Arlete,  
Flávio, Lethicia e Julia.**

**“Quando você perder a esperança,  
aprofunde o olhar nos olhos  
de uma criança.”  
(Araújo, M.C.M., 1998)**

## ÍNDICE

|  |     |
|--|-----|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | I   |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | IV  |
| AGRADECIMENTOS .....   | V   |
| LISTA DE ABREVIATURAS .....  | VII |
| RESUMO .....   | X   |
| ABSTRACT .....   | XII |
| 1- INTRODUÇÃO .....  | 1   |
| 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 4   |
| 2.1- Resinas Compostas.....  | 4   |
| 2.2- Composição Básica das Resinas Compostas .....                       | 6   |
| 2.3- O Processo de Reticulação.....                                      | 9   |
| 2.4- Fontes de Luz (Fotoativadores).....                                 | 10  |
| 2.4.1- Quartzó Tungstênio Halógena.....                                  | 10  |
| 2.4.2- Arco de Plasma .....  | 12  |
| 2.4.3- LASER.....  | 13  |
| 2.4.4- Diodo Emissor de Luz .....  | 13  |
| 2.5- Propriedades Físico-químicas .....                                  | 14  |
| 2.6- Hábitos Alimentares .....   | 16  |
| 3- OBJETIVOS .....   | 19  |
| 3.1- Objetivo Geral.....   | 19  |
| 3.2- Objetivos Específicos .....   | 19  |
| 4- MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 20  |
| 4.1- Materiais .....   | 20  |
| 4.2- Métodos .....   | 23  |
| 4.2.1- Espectroscopia Raman.....   | 23  |
| 4.2.2- Análise Termogravimétrica .....                                   | 23  |
| 4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura.....                          | 23  |
| 4.2.4- Resistência Flexural.....   | 24  |
| 4.2.5- Nanoindentação.....   | 26  |
| 4.2.6- Adsorção e Desorção de Nitrogênio à Superfície .....              | 28  |
| 4.2.7- Fluorescência Induzida por Laser Polarizado – Fluxo Induzido..... | 29  |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.8- Colorimetria .....  | 33 |
| 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 35 |
| 5.1- Espectroscopia Raman:.....  | 35 |
| 5.2- Termogravimetria.....   | 39 |
| 5.3- Microscopia Eletrônica de Varredura.....                          | 41 |
| 5.4- Resistência Flexural .....  | 44 |
| 5.5- Fluorescência Induzida por Laser Polarizado – Fluxo Induzido..... | 46 |
| 5.6- Nanoindentação.....   | 49 |
| 5.6.1-Influência das bebidas sobre a estrutura dental:.....            | 54 |
| 5.6.2- Efeito da rugosidade .....                                      | 56 |
| 5.7- Porosidade.....   | 57 |
| 5.8- Colorimetria .....  | 60 |
| 6- CONCLUSÃO .....   | 70 |
| 7- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....                                      | 72 |
| 8- ANEXOS .....  | 79 |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Fórmula estrutural dos principais componentes das resinas compostas.....  | 8  |
| Figura 2. Dente preparado para o ensaio de dureza (nanoindentação) e imerso 168h em refrigerante.....   | 22 |
| Figura 3. Molde de aço inox para o ensaio de resistência flexural .....   | 25 |
| Figura 4. Dispositivo utilizado para reticulação dos corpos-de-prova de resina composta. ....   | 25 |
| Figura 5. Molde de aço inox utilizado para obtenção dos corpos-de-prova nos ensaios de nanoindentação e porosidade.....   | 27 |
| Figura 6. Representação esquemática de uma indentação com uma ponta piramidal. ....   | 28 |
| Figura 7. Desenho esquemático da penetração em relação ao indentador e tipo de superfície: (a) rugosa e (b) lisa.....   | 28 |
| Figura 8. (A) Esquema do fluxo líquido para técnica de PLF-FI [Reproduzido com a permissão do Journal of Colloid and Interface Science 281 (2005) p.201–208 [doi:10.1016 / j.jcis.2004.08.085]. © Elsevier].. (B) Esquema experimental da fluorescência induzida por laser polarizado dentro de fluxos líquido induzidos. CW – laser, M – espelhos, L1, L2 – lentes, P1, P2 – Polarizador Glan-Thompson, PD1, PD2 – fotodiodos, I – interface, PC - computador, FI – fluxo líquido, F- filtro colorido, BS – colimador. [Reproduzido com permissão da Química Nova, 2005, 28(2), 227-339. © Sociedade Brasileira de Química]..... | 31 |
| Figura 9. Equipamento desenvolvido para a técnica PLF. ....   | 32 |
| Figura 10. Porta amostras com a resina composta sob o fluxo de monoetilenoglicol e rodamina para técnica PLF. ....  | 32 |
| Figura 11. Confeção dos corpos-de-prova de resina composta para o ensaio de PLF. ....   | 33 |
| Figura 12. Parâmetros de verificação de cor L*, a* e b* - CIE - Lab.....  | 34 |
| Figura 13. Espectro Raman do corpo-de-prova da Resina Charisma.....   | 35 |
| Figura 14. Espectro Raman da Resina Charisma antes e após o processo de cura. ....  | 36 |
| Figura 15. Espectros Raman obtidos em diferentes profundidades do corpo-de-prova da resina Charisma.....  | 37 |
| Figura 16. Curva de TGA da resina Charisma.....   | 40 |
| Figura 17. Micrografias da superfície das resinas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura: (a) Durafill; (b) Supreme; (c) Charisma e (d) Z250. ....  | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 18. Micrografias da superfície de fratura das resinas Supreme e Z250 depois de realizado o ensaio de resistência flexural. ....  | 43 |
| Figura 19. Micrografias da superfície de fratura das resinas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura: (a) Durafill; (b) Supreme; (c) Charisma e (d) Z250. ....           | 43 |
| Figura 20. Resistência flexural das resinas compostas após processo de cura com o feixe de luz halógena e diodo emissor de luz .....  | 44 |
| Figura 21. Resistência flexural das resinas compostas tratadas com o feixe de luz emitido pelo diodo emissor de luz com intensidade constante e modo “hamp” .....                       | 45 |
| Figura 22. Resistência flexural da resina Charisma após 24h, 72h e 168h de imersão em bebidas. ....   | 46 |
| Figura 23. Mapa de polarização da resina composta Charisma, imersa em refrigerante por 24h, obtido pela técnica PLF .....   | 47 |
| Figura 24. Mapa de superfície dos corpos-de-prova da resina Charisma imersos em bebidas, relacionado à porcentagem de polarização média. ....   | 48 |
| Figura 25. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Charisma imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h.....                                       | 52 |
| Figura 26. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Z250 imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h. ....  | 53 |
| Figura 27. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Supreme imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h.....  | 53 |
| Figura 28. Dureza do esmalte em função da carga aplicada após imersão de 168h em diferentes bebidas.....  | 54 |
| Figura 29. Dureza da dentina em função da carga aplicada após imersão de 168h em diferentes bebidas.....  | 55 |
| Figura 30. Penetração e desvio padrão relacionado à carga aplicada dos corpos-de-prova do grupo controle da resina Charisma.....  | 56 |
| Figura 31. Curvas de adsorção e desorção de nitrogênio para os corpos-de-prova de resina Charisma imersas: (a) 24h e (b) 168h em refrigerante.....                                      | 58 |
| Figura 32. Gráfico da distribuição do volume de gás adsorvido em função do diâmetro de poros para a resina Charisma imersa em bebidas por 168h, calculada pelo método BJH adsorção..... | 59 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 33. Gráfico da distribuição do volume de gás adsorvido em função do diâmetro de poros para a resina Supreme imersa em bebidas por 168h, calculada pelo método BJH adsorção.....                  | 59 |
| Figura 34. Parâmetros de cor $L^*$ para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo.....                                     | 61 |
| Figura 35. Parâmetros de cor $a^*$ para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo.....                                     | 62 |
| Figura 36. Parâmetros de cor $b^*$ para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo.....                                     | 63 |
| Figura 37. Parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) para a resina Supreme mantida em bebidas e após a utilização de selante de proteção de superfície.....   | 68 |
| Figura 38. Corpo-de-prova de resina Charisma imerso em vinho: (a) por 168h, (b) armazenado 6 meses em ambiente seco e sob luz ambiente e (1a e 1b) após profilaxia profissional na região central. .... | 69 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Grupamentos presentes na resina composta Charisma. ....   | 35 |
| Tabela 2: Razão entre as bandas correspondentes ao estiramento C=C do grupo aromático (1446 e 1607cm <sup>-1</sup> ), estiramento C=C do metacrilato (1638cm <sup>-1</sup> ) para os corpos-de-prova da resina Charisma mantida 168h em água destilada, iogurte e refrigerante..... | 38 |
| Tabela 3. Percentual de conteúdo orgânico e inorgânico, obtido pela análise termogravimétrica, para as resinas compostas disponíveis comercialmente.....  | 40 |
| Tabela 4. Percentagem de polarização média (x) da superfície de corpos-de-prova da resina Charisma em diferentes intervalos de tempo, com respectivo desvio padrão (S) .....  | 48 |
| Tabela 5. Penetração, módulo elástico e dureza em função da carga aplicada, obtidos a partir de experimentos de nanoindentação para corpos-de-prova da resina Charisma imersa em água destilada durante 24h. ....   | 50 |
| Tabela 6. Valores de dureza (GPa) da resina Charisma em função do tipo de bebida e carga aplicada, em 24h e 168h de imersão. ....   | 51 |
| Tabela 7. Dureza do esmalte, dentina e resina sob carga de 1mN.....   | 55 |
| Tabela 8. Pico de rugosidade (Rp) para corpos-de-prova de resina Charisma e Supreme.....  | 57 |
| Tabela 9. Parâmetros de cor (L*, a*, b*) para a resina Charisma estocada em água destilada e bebidas.....   | 64 |
| Tabela 10. Alteração de cor ( $\Delta E^*$ ) para as resinas estocadas em água destilada e bebidas em função do intervalo de tempo de 24 e 168 h.....   | 65 |

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Alfredo Tibúrcio Nunes Pires, por toda sua competência, senso crítico, dedicação e oportunidades concedidas para meu aprimoramento pessoal e profissional.

Ao professor Luiz Henrique Maykot Prates, por toda sua disponibilidade e ajuda durante a realização desta pesquisa.

Aos professores da disciplina de Materiais Dentários da Universidade Federal de Santa Catarina, por propiciar a interação entre a Engenharia de Materiais e a Odontologia e a realização de um trabalho multidisciplinar.

Aos meus colegas de laboratório do grupo de estudos em materiais poliméricos (POLIMAT) e materiais dentários, em especial à Caroline Teixeira Vasques, Carla Miranda e Dircelene Bunde, pelo pensamento positivo, intercâmbio de idéias e conhecimentos.

Aos professores e funcionários do laboratório de polímeros, laboratório de materiais dentários, pelo apoio necessário para a realização desta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), pela troca de conhecimentos, envolvimento no estudo e ajuda durante todo o curso.

Aos professores do Departamento de Ciência e Engenharia de Alimentos – UFSC, à professora Cristina Quintella do Instituto de Química – UFBA e ao professor Wanderley Veiga do Departamento de Física – UFPR pela oportunidade de trabalho em seus departamentos e a integração da odontologia com diversas áreas e universidades brasileiras.

À amiga Mabel Mariela Rodriguez Cordeiro, pelas palavras de incentivo e intercâmbio de idéias.

A meus pais, Casimiro e Laura, pelo apoio e carinho em todos os momentos de minha vida. A você pai, professor da área de Odontologia, que muitas vezes me escutou na troca de idéias e dando sugestões no decorrer da pesquisa e redação deste trabalho.

À minha sogra Arlete, minha gratidão por sua disposição, ajuda e carinho.

A meu esposo Flávio, pela compreensão, carinho e paciência a toda hora, sempre com uma palavra amiga de incentivo e otimismo.

Às minhas filhas Lethicia e Julia que já participam desta batalha há muito tempo, sempre com um sorriso no rosto, um gesto de carinho e muita compreensão.

À minha família pelo pensamento positivo, palavra amiga e ensinamentos de vida. Em especial para minha tia Elisabeth Gevaerd, por ter auxiliado com dedicação e competência nas correções da língua portuguesa.

A meu avô Casemiro Manoel Martins, pesquisador do Ministério da Saúde, que mesmo não estando mais presente, continua sendo minha fonte de inspiração.

À coordenação da Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial Rogério Antônio Campos, professor Alexandre Lago e Professora Ana Maria Maliska, por ter oportunizado a realização do curso de pós-graduação neste departamento.

Ao apoio financeiro do CNPq.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

BisGMA - Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

BisEMA - Bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato

TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

UDMA - Uretano dimetacrilato

QTH – Quartzo Tungstênio Halógena

PAC – Arco de Plasma

LASER – Amplificação de Luz por Emissão de Radiação Estimulada

LED – Diodo Emissor de Luz

ISO – Organização de Normas Internacionais

FDA – Federação Dental Americana

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

CEP – Comitê de Ética em Pesquisa

TGA – Análise Termogravimétrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SE – Elétrons Secundários

BSE – Elétrons Retroespalhados

BJH – Método Barret-Joyner-Halenda

PFL – FI – Fluorescência Induzida por Laser Polarizado – Fluxo Induzido

MEG – Monoetileno Glicol

CIE – “Comission Internationale de L’Éclairage”

DC – Grau de Conversão

## **PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRABALHO**

### **Artigos publicados:**

1. Artigo publicado na revista “Brazilian Journal of Oral Sciences”

LUIZ, B.K.M., PRATES, L.H.M., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N. Influence of light intensity on mechanical properties of the resin composite. *Brazilian Journal of Oral Science*, v.5, n.17, p.1048-1053, april-june 2006.

2. Artigo aceito e em processo de publicação na revista “Polymer Testing”

LUIZ, B.K.M., AMBONI, R.D.M.C., PRATES, L.H.M., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N. Influence of drinks on resin composite: evaluation of cure degree and color change parameters. *Polymer Testing*, xxx, xxx-xxx (2007)

3. Artigo submetido à revista “Polymer Testing”

LUIZ, B.K.M., QUINTELLA, C.M., FRIEDRICH, L.A., SILVA, E.B., VEIGA, W., PRATES, L.H.M., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N. Effect of drinks on the surface properties of dental resin composites. *Polymer Testing*. (Submetido - 2007)

### **Trabalhos apresentados em congressos:**

1. LUIZ, B.K.M., SOLDI, V., PIRES, A.T.N. Caracterização, Grau de Cura e Microdureza de Material Restaurador Odontológico Fotopolimerizável, Submetido a Diferentes Condições no Processo de Reticulação. In: Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros. 2003. Belo Horizonte - MG.
2. LUIZ, B.K.M., PIRES, A.T.N., CORREA, S.R. Efeito do reforço com fibra de vidro na resistência flexural de resinas utilizadas na confecção de restaurações provisórias fixas. In: Anais do II Meeting Catarinense de Prótese Dentária. 2004. Blumenau - SC.



3. SANTOS, H.P.D., LUIZ, B.K.M., SILVA, E.B., FRIEDRICH, L.A., PIRES, A.T.N., QUINTELLA, C.M. Monitoramento da PFL-FI da tensão interfacial dinâmica de resina odontológica exposta a iogurte, vinho, Coca Cola e Gatorade. In: Anais da 28<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2005. Poços de Caldas - MG.
4. LUIZ, B.K.M., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N. Resina Composta Fotopolimerizável: Microdureza e porosidade após diferentes tratamentos. In: Anais do 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros. 2005. Águas de Lindóia - SP.
5. LUIZ, B.K.M., VEIGA, W., PRATES, L.H.M., PIRES, A.T.N., BERTOLINO, J.R. Study of Composites Surface and Dental Structure After Immersed in Daily Dietary Drinks. In: Anais do Macro 2006: "World Polymer Congress and 41st International Symposium on Macromolecules". 2006. Rio de Janeiro - RJ.

## RESUMO

As resinas compostas são materiais restauradores estéticos muito utilizados na odontologia, sendo que o início e a propagação do processo de cura ocorrem sob incidência de feixe de luz com intensidade e comprimento de onda específico. O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de superfície de resinas compostas disponíveis comercialmente (Durafill, Charisma, Filtek Z250 e Filtek Supreme), após o processo de cura, utilizando-se uma fonte à base de diodos emissores de luz. As propriedades avaliadas foram: resistência mecânica, dureza, adsorção de componentes à superfície, porosidade e parâmetros de alteração de cor, que foram avaliados por meio da nanoindentação, fluorescência induzida por laser polarizado, adsorção/desorção de nitrogênio à superfície e colorimetria, respectivamente. Os corpos-de-prova foram mantidos em condições de armazenamento em meios que simulam a dieta, ou seja, bebidas usadas no cotidiano. Para este estudo foram utilizadas as seguintes bebidas: energético, iogurte, refrigerante, vinho e água destilada (grupo controle), sob temperatura de 37°C e os corpos-de-prova acompanhados por períodos de 24h, 168h, 1 mês e 6 meses. A identificação dos componentes da resina, o grau de cura, o percentual de componentes orgânicos e inorgânicos e a microestrutura foram características avaliadas mediante espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Outro aspecto avaliado foi à eficiência de cura das fontes de luz geradas por diodos emissores de luz (LED) comparada com a de quartzo tungstênio halógena (QTH), em relação à propriedade de resistência flexural e à eficácia do aumento exponencial da intensidade de luz presente na fonte baseada em LED. A dureza do esmalte e da dentina foi também avaliada. A fonte de luz baseada em LED apresentou eficácia semelhante à luz halógena em termos da propriedade de resistência flexural dos corpos-de-prova de resina composta, com grau de cura de 70% para as resinas estudadas. O modo exponencial de aumento da intensidade de luz não apresentou diferenças significativas em termos de resistência flexural das resinas comparado com o de intensidade de luz constante. Os corpos-de-prova imersos 24h e 168h em energético, iogurte, refrigerante e vinho mostraram adsorção de fina camada de componentes das bebidas na superfície, o que foi observado com auxílio da técnica de fluorescência induzida por laser polarizado. O espectro Raman dos corpos-de-prova de resina, antes e após o tratamento em bebidas, sugere a inexistência de reação química entre os componentes da bebida e a superfície da resina. A dureza e o tamanho médio de poros foram da mesma ordem de magnitude para os corpos-de-prova, antes e após serem imersos em bebidas em

diferentes intervalos de tempo. Os valores de dureza do esmalte foram dez vezes superiores aos da dentina. Os parâmetros de alteração de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) modificaram significativamente em relação aos corpos-de-prova imersos em vinho e iogurte por 24h ou 168h, especialmente para a resina composta Filtek Supreme.

## ABSTRACT

Resin composites are aesthetic materials widely used in dentistry. The beginning and maintenance of the cure process occurs with the incidence of a light beam of specific intensity and wavelength. The aim of this study was to evaluate the surface properties of commercial resin composites (Durafill, Charisma, Filtek Z250 and Filtek Supreme) after a cure process using light emitting diodes (LED) as the light source. The properties evaluated were mechanical strength, hardness, adsorption of components on the surface, porosity and color parameter changes. The techniques employed were nano-indentation, polarized laser-induced fluorescence, adsorption/desorption nitrogen isotherm method and color measurements. The specimens were maintained immersed under conditions simulating an everyday diet by using commercial drinks and oral environment temperature conditions. The immersion media was a sports drink, yogurt, soft drink based on cola, red wine and distilled water as the control. The samples were monitored for time intervals of 24h, 168h, 1 month and 6 months at 37°C. The characterization, cure degree, percentage of organic components and microstructure were evaluated by Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Another aspect evaluated was the efficiency of light emitting diodes (LED) compared with quartz halogen tungsten (QTH) in relation to flexural strength and the efficiency of an exponential increase in the light intensity of the LED. The hardness of enamel and dentin was also evaluated. The LED source had a similar efficiency as the halogen light source, in relation to the flexural strength of the specimens, with a cure degree of 70 % for the studied resins. The exponential increase in light intensity didn't result in a significant difference in the flexural strength of the specimens compared with those submitted to a constant light intensity. The specimens immersed for 24h and 168h in a sports drink, yogurt, soft drink and wine, showed adsorption of a thin layer of the drink on the surface through polarized laser-induced fluorescence analysis. Raman spectra of the resin specimens before and after immersion in the drinks, suggests the absence of a chemical reaction between the specimens and the drink components on the resin surface. Hardness and average pore size were of the same magnitude for specimens before and after immersion in the drinks for different time intervals. Enamel hardness values were ten times higher than those for dentin. Color parameters ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) changed significantly for specimens immersed in wine and yogurt for 24h or 168h, mainly for Filtek's Supreme's resin composite.

## 1- INTRODUÇÃO

O material restaurador odontológico amálgama, usado desde o início do século XIX, foi e ainda é um material muito utilizado na odontologia devido à alta durabilidade e adequadas propriedades mecânicas em meio bucal. No entanto, com a exigência estética requerida pelos profissionais e exigida pelos pacientes, as resinas compostas surgiram para atender esse interesse e vêm sendo aprimoradas para melhorar suas propriedades mecânicas, químicas e uma melhor adesão à estrutura dental.

O amálgama possui vantagens como a reabilitação da função mastigatória de forma rápida e fácil, com um material de baixo custo. Entretanto, esse material apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, sua coloração, corrosão, facilidade de fratura, baixa resistência à tração, além da necessidade de remoção de grande quantidade de tecido dental sadio e conseqüente diminuição de resistência do dente, para se obter uma boa retenção do material, pois o amálgama não adere à estrutura dental. Outra desvantagem diz respeito ao defeito marginal inicial entre o amálgama e a estrutura dental, logo após a restauração do dente e a conseqüente sensibilidade pós-operatória freqüentemente relacionada [1].

Todos esses fatores, aliados aos riscos do amálgama à saúde, direcionaram a pesquisa ao desenvolvimento de um material restaurador alternativo para ser usado na odontologia. Esse material deve ser esteticamente agradável, biologicamente aceitável e ter propriedades físicas e químicas adequadas para ser utilizado como material restaurador dental.

As resinas compostas estão sendo utilizadas como alternativa ao amálgama há aproximadamente quarenta anos. A introdução e o posterior desenvolvimento desse material motivou importantes inovações na odontologia.

Atualmente, as resinas compostas, não obstante possuírem inúmeras variáveis no processo de cura e diferentes composições, apresentam mecanismos básicos de reticulação, a partir dos quais os sistemas quimicamente ativados são apresentados na forma de duas pastas, e os sistemas fotoativados na de pasta única. Para os sistemas fotoativados a presença de uma unidade emissora do feixe de luz, conhecida como fotoativador, é essencial para a reticulação da resina. As resinas ativadas quimicamente são preparadas com a eficiente mistura de duas pastas, a partir da qual ocorre a reação química e inicia-se o processo de reticulação de forma uniforme em toda a massa do material. Por conta disso, a reação de cura não depende do tamanho ou espessura da restauração, nem da presença de partículas de carga ou mesmo da absorbância

espectral do material. Porém, esse sistema apresenta desvantagens como a necessidade de mistura, controle sobre o tempo de polimerização, alteração da cor devido à presença de acelerador e principalmente à presença de porosidade que causa prematura alteração de cor na restauração e reduz as propriedades físicas da resina, contribuindo para o processo de desgaste[2].

A crescente exigência do controle do tempo de trabalho e do aperfeiçoamento das propriedades físicas, desencadeou o surgimento das resinas compostas fotoativadas. Essa é uma classe de materiais plásticos, reticuláveis pela exposição de seus constituintes a uma intensa fonte de irradiação eletromagnética.

As primeiras resinas a surgirem no mercado com a finalidade restauradora eram reticuladas pela radiação ultravioleta. Esses sistemas revolucionaram o mercado odontológico e ganharam aceitação imediata devido às suas vantagens, como controle do tempo de trabalho, redução da porosidade e melhor estabilidade de cor. Porém, os malefícios da radiação ultravioleta e a limitada profundidade de reticulação, induziram a substituição desse sistema pelos ativados pelo feixe de luz visível. Os sistemas ativados por luz visível sofreram uma rápida evolução desde sua introdução na década de 80 e hoje dominam o mercado mundial, ressaltando sua eficiência e popularidade.

Inicialmente, os materiais reticulados por luz visível foram utilizados somente em restaurações de dentes anteriores e selamento de fóssulas e sulcos. Atualmente, seu uso é muito amplo em uma variedade de materiais usados em diversas áreas da odontologia. Esses materiais incluem forradores cavitários, materiais de moldagem, materiais para coroas e próteses provisórias, cimentos resinosos, resinas ortodônticas e especialmente os sistemas de adesão à estrutura dental e os compósitos para dentes posteriores.

Devido à grande variedade de produtos e à ampla utilização das resinas compostas fotoativadas, aumentou a demanda de utilização das unidades emissoras de luz, isto é, os fotoativadores e, com isso, o aspecto da compatibilidade entre esses aparelhos e os materiais fotoativados.

Os sistemas de reticulação por luz visível representam um fantástico avanço; todavia devido à sensibilidade técnica, tais sistemas requerem cuidados constantes que, quando não observados, influenciam significativamente nos resultados finais da restauração.

Com o crescente uso das resinas compostas odontológicas e a possibilidade de otimizar seu uso e indicar marcas comerciais de qualidade e com o surgimento de diferentes tipos de fontes emissoras de luz para a reticulação dos compósitos, propõe-se avaliar propriedades físicas

e químicas de resinas compostas, enfocando a análise de superfície desse material e o estudo comparativo da utilização de fonte de luz convencional halógena com fonte baseada em diodos emissores de luz.

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1- Resinas Compostas**

As resinas compostas são formadas por dois ou mais materiais com uma interface distinta, separando estes componentes, ou seja, a matriz que consiste de uma resina orgânica, pigmentos, controladores de viscosidade, iniciadores do processo de reticulação, aceleradores e inibidores. A fase dispersa é formada por material inorgânico, e a interface que constitui um agente de união da carga inorgânica à matriz.

A odontologia adesiva originou-se de uma experiência clínica do dentista Buonocore, que em 1955 relatou que a resina autopolimerizável à base de metacrilato de metila poderia ser unida duradouramente ao esmalte de incisivos humanos. Embora a resina acrílica não fosse adesiva, ela seria unida ao esmalte após esse ter sido submetido ao processo de condicionamento ácido da superfície, gerando porosidades no esmalte. O ácido fosfórico foi o agente de escolha, sendo aplicado à superfície do esmalte por 30s, numa concentração de 85%. Guinnett e Buonocore foram os primeiros a descrever o mecanismo pelo qual a resina era unida ao esmalte. Mais tarde, Guinnett e Matsui detalharam a microestrutura da interface entre resina e esmalte condicionado. Eles relataram que a resina na forma monomérica penetrava nos microporos da camada superficial do esmalte em aproximadamente 25µm. Estas porosidades eram criadas na estrutura dos prismas do esmalte pela dissolução preferencial do componente inorgânico. Após a polimerização a resina forma um compósito com o esmalte, que tem como objetivo vedar e proteger a superfície do esmalte com a qual está em contato e proporcionar o aprisionamento micromecânico da resina, mecanismo esse utilizado para reter o maior volume de material existente acima do esmalte e com o qual a resina fica contínua [2].

A partir desta data os materiais restauradores estéticos passaram a ser utilizados na odontologia e foram modificados em sua composição para que cada vez mais atendessem o requisito de estética, procurando colorações cada vez mais semelhantes ao dente e propriedades mecânicas e físicas ideais, isto é, ter resistência às forças mastigatórias semelhantes ao dente e ter uma boa resistência à ação dos diferentes valores de pH e temperaturas dos alimentos ingeridos.

Atualmente, a odontologia estética é globalmente aceita e amplamente aplicada, oferecendo novas opções no planejamento e tratamento odontológico. Na história das resinas



restauradoras, inicialmente surgiram as resinas autopolimerizáveis, cujo processo de reticulação ocorre pela reação química após a mistura de componentes. Além do tempo limitado de trabalho para a realização da restauração após a mistura dos componentes, este sistema apresenta desvantagens, tais quais: i) a necessidade de mistura de componentes; ii) dificuldade de caracterização da cor da resina e iii) ocorrência de porosidade no material pela inclusão de ar durante a mistura dos componentes. A porosidade é um fator que ocasiona prematuro manchamento superficial da restauração, modifica as propriedades físicas da resina e contribui, desta forma, para o processo de desgaste da restauração [1, 2].

As resinas compostas podem ser classificadas segundo o tamanho e distribuição das partículas. As resinas compostas classificadas como macropartículas convencionais, têm um percentual de 75% do peso de partículas com dimensões entre 1 e 3 $\mu$ m, e as classificadas como micropartículas, com dimensões de 0,04 a 0,2 $\mu$ m. Já, as resinas compostas constituídas de 80 a 90% em peso de partículas com dimensões em torno de 1 $\mu$ m e o percentual restante de micropartículas, são denominadas de compósitos híbridos [3].

Cada tipo de resina, segundo a classificação citada, possui vantagens e desvantagens de acordo com o tipo, tamanho e distribuição das partículas de carga na matriz orgânica. As resinas de micropartículas apresentam melhor estética do que às de macropartículas, pelo melhor polimento que proporcionam. Já em relação às propriedades mecânicas as resinas de micropartículas possuem propriedades inferiores as de macropartículas. As resinas compostas híbridas foram desenvolvidas com a incorporação de micropartículas e partículas de tamanho intermediário. Elas podem apresentar tanto o requisito estético quanto resistência mecânica, sendo muito utilizadas tanto em dentes anteriores quanto posteriores.

As resinas compostas fotopolimerizáveis surgiram para facilitar o procedimento restaurador, melhorar a estética e as propriedades físico-químicas da restauração e, com isto, sua durabilidade. Esses tipos de resinas são reticulados pela exposição de seus constituintes a uma intensa fonte de radiação eletromagnética.

Resinas compostas fotopolimerizáveis oferecem muitas vantagens clínicas, porém a reticulação depende completamente da energia adequada fornecida pela fonte de luz. A reação de cura da resina é iniciada e mantida quando a intensidade de luz é suficiente para manter a canforquinona, que é o agente iniciador foto sensível em estado ativado. Apenas quando a canforquinona encontra-se no estado excitado, é que pode reagir com um agente redutor amina para formar radicais livres e iniciar a reticulação da resina.

A fotopolimerização depende de vários aspectos, tais como, a intensidade e tempo de irradiação, bem como a espessura do material restaurador, sua composição e matiz. Esses fatores podem afetar a penetração do feixe de luz no material e com isso o grau de reticulação [4].

O tipo de material restaurador que é usado pode influenciar no aspecto de profundidade de cura das restaurações. As partículas de carga das resinas compostas tendem a espalhar luz, e as cores escuras absorvem luz quando o feixe passa através da restauração. Partículas de carga menores (0,01 a 1 $\mu$ m) são capazes de espalhar mais luz, porque estes tamanhos de partículas são similares ao comprimento de onda emitido pelo feixe de luz. Todas as resinas de micropartículas e muitas resinas híbridas têm partículas de carga que estão nesta faixa de tamanho. Por este motivo, deve-se esperar menor profundidade de cura quando estes tipos de resinas são utilizadas[4].

## **2.2- Composição Básica das Resinas Compostas**

As resinas odontológicas apresentam vários componentes em sua formulação, sendo que os principais constituintes são a matriz ou fase orgânica e a fase inorgânica. A inorgânica, está geralmente revestida de um organo-silano. Na porção orgânica, alguns componentes essenciais são utilizados para aumentar a eficiência e a durabilidade desta resina como o sistema de iniciação, estabilizadores e pigmentos [5, 6].

A introdução de um monômero multifuncional na matriz da resina, sintetizado a partir da reação do éter diglicídico do bisfenol A com o monômero olefínico metacrilato de metila - o Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato - (BisGMA), cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. Este monômero foi introduzido na década de 60 e vem sendo usado como base orgânica da maioria das formulações dos materiais odontológicos resinosos, em função de suas propriedades químicas e físicas.

BisGMA é um líquido bastante viscoso e transparente a temperatura ambiente, visto que possui alta massa molar (512 g.mol<sup>-1</sup>), é insolúvel em meio aquoso e pouco volátil. O BisGMA apresenta contração de polimerização em torno de 6%. Os grupos hidroxila (OH) favorecem ao aumento da viscosidade do composto devido às ligações de hidrogênio, aumentando a interação inter e intramolecular da cadeia polimérica. As hidroxilas também agem como sítios hidrofílicos dentro da estrutura hidrofóbica do monômero, propiciando a sorção de água [7].

Outro componente também utilizado nas formulações de resina é o Bisfenol A polietileno glicol dieter dimetacrilato (BisEMA), Figura 1. A presença de BisEMA reduz a contração de polimerização.

A presença de monômero diluente de menor massa molar diminui a viscosidade da mistura orgânica, com a finalidade de facilitar a incorporação de partículas inorgânicas como reforço mecânico do polímero a ser formado. O monômero diluente mais usado nas formulações é o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 1. O TEGDMA consiste num líquido transparente com massa molar de  $286\text{g.mol}^{-1}$ , caracterizado pela cadeia alifática linear de alta flexibilidade. As ligações intermoleculares ocorrem por forças de Van der Waals, que conferem ao monômero um baixo valor na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [5]. O TEGDMA é considerado um bom agente de ligação cruzada nas misturas com o BisGMA, haja vista que a presença de etilenoglicol favorece a reação dos grupos vinílicos com o BisGMA. O equilíbrio das propriedades da matriz orgânica bem como o comportamento final do co-polímero BisGMA/TEGDMA será bastante influenciado pela proporção dos dois oligômeros. Fenômenos como a contração de polimerização, a sorção, o grau de conversão e as propriedades mecânicas estarão sujeitos basicamente aos percentuais escolhidos na mistura.

Resinas com maior percentual de BisGMA apresentam altos valores de propriedades mecânicas, como o módulo de Young e a resistência à compressão [8]. Porém, devido à baixa mobilidade do BisGMA durante a reação de polimerização, o grau de conversão tem a tendência a ser menor com o aumento da concentração deste na mistura [5, 8]. À medida que se aumenta o conteúdo de TEGDMA aumenta o grau de conversão, devido à maior difusão desse oligômero de menor massa molar no meio reacional. A proporção destes monômeros também é fundamental para a incorporação de partículas inorgânicas [5, 7].

Outro monômero multifuncional usado nas formulações das resinas é o Uretano dimetacrilato (UDMA), Figura 1. As suas maiores vantagens são a baixa viscosidade - que facilita a incorporação de carga sem a necessidade de mistura com monômeros diluentes - e a estrutura alifática com massa molar igual a  $470\text{g.mol}^{-1}$ , com baixa contração de polimerização e flexibilidade à cadeia. O UDMA é um líquido transparente pouco viscoso, produto da reação da porção alifática do BisGMA com um di-isocianato [5]. A viscosidade é maior do que a dos oligômeros BisEMA e TEGDMA, porém menor que a do BisGMA devido à ligação intermolecular dos grupos N-H e C=O ser mais fraca do que a ligação formada pelos grupamentos hidroxila do BisGMA. A característica polar deste grupamento uretano aumenta a hidrofília do oligômero, causando um aumento da sorção de água.

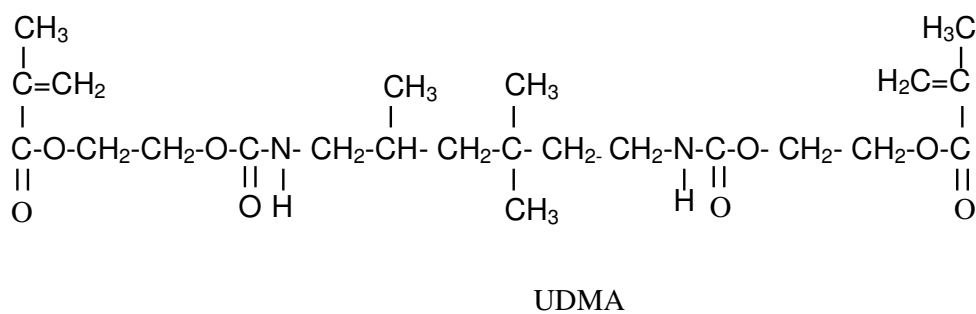
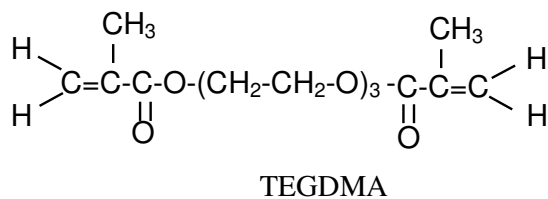
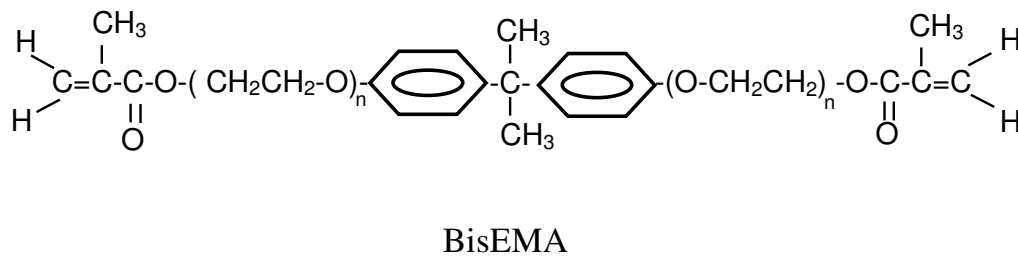
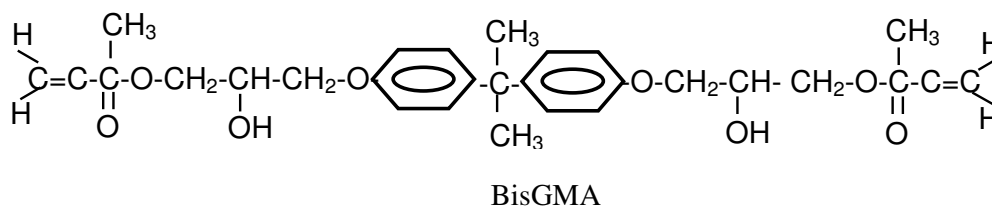


Figura 1. Fórmula estrutural dos principais componentes das resinas compostas.

### 2.3- O Processo de Reticulação

A polimerização das resinas compostas acontece geralmente a partir de uma reação de adição, via radicais livres. No início da reação de polimerização existe uma maior quantidade de monômeros do que de radicais livres, favorecendo a taxa de propagação das cadeias. Em um determinado momento, com o meio reacional ainda pouco viscoso, as concentrações se equivalem, devido a parte das unidades monoméricas terem sido incorporadas à cadeia em propagação. Assim sendo, a taxa de terminação da reação aumenta devido à interação dos radicais, que tendem a se ligar por combinação ou por proporcionamento [9].

Um fator que contribui decisivamente para o grau de conversão das resinas é a fotoativação, visto que a densidade de energia luminosa é fornecida à resina e está diretamente relacionada com o grau de conversão e com as propriedades finais da resina. A maior intensidade de luz, num determinado comprimento de onda, pode favorecer a conversão em profundidade, devido à presença de um maior número de fótons capazes de sensibilizar os fotoiniciadores. No entanto, a alta intensidade de luz também pode contribuir negativamente devido à rápida contração de polimerização. Nos casos de fontes de luz com baixa intensidade, o aumento do tempo de fotoativação pode permitir a conversão adequada, quando o fator profundidade não for essencial.

A interação do perfil espectral da fonte de luz e do perfil de absorção do fotoiniciador também tem influência direta na conversão. Para que ocorra a reação de polimerização, o primeiro passo é a absorção de um fóton, capaz de produzir uma alteração eletrônica no fotoiniciador, que desencadeará a geração de radicais livres. Para isso, a luz emitida deve ser capaz de cobrir a faixa de absorção do fotoiniciador. Se a emissão luminosa cobrir apenas parte da curva de absorção, a geração de radicais passa a ser influenciada pelas características fotoquímicas do fotoiniciador, independente da intensidade de luz absorvida e do tempo de fotoativação. Quanto mais próxima do pico de absorção do fotoiniciador for a emissão luminosa, maior será a conversão em profundidade. Portanto, não só a quantidade de luz emitida é importante para determinar o grau de conversão de uma resina, mas também a qualidade do espectro luminoso pode ser fundamental para que a reação de polimerização se processe de forma adequada e produza, ao final, um polímero com as propriedades desejadas [10].

## **2.4- Fontes de Luz (Fotoativadores)**

Os primeiros materiais restauradores estéticos fotoativados que surgiram no mercado eram reticulados pela incidência do feixe de luz ultravioleta, com comprimento de onda na faixa de 320 a 365nm. Os sistemas fotoativados através de luz ultravioleta revolucionaram o mercado odontológico e ganharam aceitação imediata devido às suas vantagens como o controle do tempo de trabalho, redução da porosidade do material restaurador e melhor estabilidade de cor.

Entretanto, os malefícios da radiação ultravioleta e a limitada profundidade de reticulação, fizeram com que este sistema de reticulação não fosse utilizado por muito tempo. Este foi substituído pelos sistemas ativados por luz visível, que sofreu uma rápida evolução desde sua introdução em 1980 e hoje domina os mercados mundiais, provando sua eficiência e popularidade [2].

A ampla utilização das resinas compostas fotoativadas ampliou a crescente demanda pelas unidades emissoras de luz, os chamados fotoativadores. Os sistemas de polimerização por luz visível representam um fantástico avanço, mas devido à sua sensibilidade técnica, requerem cuidados constantes que, quando negligenciados, influenciam significativa e negativamente na prática diária.

As resinas compostas ativadas por luz visível iniciam o mecanismo de reticulação por absorção de luz numa faixa específica de comprimento de onda, através de um componente do grupo ( $\alpha$ )diquetona, geralmente uma canforquinona, que uma vez ativada, reage com um agente redutor (amina alifática) para produzir os radicais livres.

### **2.4.1- Quartz Halógeno Tungstênio**

Os aparelhos ativados por luz visível utilizam baixa voltagem, lâmpadas de tungstênio com alta corrente para gerar o feixe de luz. As lâmpadas variam entre 35 e 150W e o comprimento de onda dessas lâmpadas varia no intervalo de 420 a 500nm, incluindo comprimentos de onda na região ultravioleta e/ou infravermelho [11].

Por muitos anos as lâmpadas halógenas ou convencionais têm sido mais utilizadas do que outras fontes, como um prático método alternativo para a cura de resinas. Essas fontes utilizam

um bulbo halógeno de quartzo e tungstênio (QTH), operando com um feixe de luz branca, removendo os comprimentos de onda indesejáveis, operando na região azul do espectro. Entretanto, este tipo de equipamento ainda emite um número considerável de outros comprimentos de onda. As impurezas espectrais da luz para cura convencional geram vários comprimentos de onda que são absorvidos pelo material odontológico, induzindo o aquecimento do dente e da resina durante o processo de cura [12].

Desde que, a maioria dos materiais compósitos fotoativados utiliza o mesmo sistema catalisador para reticulação, sendo o seu pico de absorção a 468nm, a radiação deve ter energia adequada no comprimento de onda de 400 a 500nm. A colocação de um filtro entre a lâmpada e o guia de luz limita a saída de radiação para obter uma taxa efetiva de cura, eliminando, assim, o calor desnecessário e o excessivo brilho.

O grau de conversão não é somente dependente da composição dos reagentes, mas também da intensidade do feixe de luz que ativa o catalisador. A reticulação da resina composta autopolimerizável ocorre de maneira uniforme desde que a mistura seja eficiente. Por outro lado, na resina composta fotoativada a reticulação depende da eficiência do feixe de luz, ou seja, da capacidade de penetração no material restaurador que induz diferentes percentagens de reticulação, o que pode ocasionar prejuízos à restauração relacionada às suas propriedades mecânicas. Conseqüentemente, existe uma relação direta entre a eficácia da restauração e a capacidade de reticulação proporcionada pelo feixe de luz irradiado por determinado período de tempo.

Os principais problemas relacionados a uma inadequada reticulação da resina composta, são: i) o maior risco de agressão à polpa do dente, devido às características tóxicas do monômero não polimerizado; ii) mudança de coloração do material devido à incompleta reação dos reagentes e iii) a redução da resistência mecânica do material, com acelerado desgaste.

As resinas compostas são encontradas no mercado em bisnagas específicas, contendo o material na forma de uma pasta viscosa. Esta é utilizada pelo cirurgião-dentista que a coloca em finas camadas, de aproximadamente 1 a 2mm, na cavidade do dente a ser restaurada. Este material pode então ser adaptado à superfície do dente e tratado com feixe de luz, com comprimento de onda na faixa de 420 a 500nm. A incidência de luz desencadeia o processo de reticulação do material e como conseqüência enrijece as resinas compostas, aumentando a sua resistência mecânica.

A reticulação das resinas foto curadas depende principalmente das características e do tipo da radiação da fonte utilizada, de modo que para conseguir melhores propriedades na

restauração final vêm sendo aperfeiçoadas as fontes de cura. Neste sentido, novos tipos de fontes de luz devem ser testados para verificar sua viabilidade para a aplicação clínica. Uma recente série de artigos e comunicações propõe e demonstra o uso de diodos emissores de luz (LEDs) como uma fonte alternativa para a cura de resinas compostas. Operando em torno de 470nm, os LEDs azuis têm toda pureza espectral para a cura eficiente das resinas compostas com a vantagem adicional de prevenir sobre aquecimento [12].

Tem sido estudada a eficiência dos diodos emissores de luz na cura dos compósitos odontológicos em termos de grau de cura e propriedades mecânicas. As fontes de luz com lâmpada halógena utilizam lâmpada incandescente e um filtro, para gerar luz azul na região de 470nm. Porém, esta faixa espectral não é relativamente eficiente, visto que a maior parte da energia elétrica é convertida em calor, e o feixe de luz consiste de muitos comprimentos de onda não utilizados para a cura da resina. A intensidade do feixe de luz diminui com o tempo de uso, e a lâmpada precisa ser trocada em determinados intervalos de tempo.

#### **2.4.2- Arco de Plasma**

Nos dias atuais, outro tipo de fonte de luz é o arco de plasma (PAC), que foi introduzido com o objetivo de diminuir o tempo de cura das resinas compostas. A luz é emitida por plasma, composto de uma mistura gasosa de moléculas e elétrons ionizados. O feixe de luz é caracterizado por uma alta intensidade, numa estreita faixa de comprimento de onda, em torno de 470nm. O fabricante preconiza que a reticulação ocorra em curtos intervalos de tempo, comparado com a luz halógena.

Entretanto, investigação da eficácia das unidades de PAC tem mostrado que o tempo de cura recomendado pelo fabricante, em alguns casos, é muito curto para promover alto grau de cura [13].



### **2.4.3- LASER**

Outra tecnologia utilizada para a cura das resinas compostas é o LASER, do inglês “Light Amplification by Stimulated Emission Radiation”, que significa a Amplificação de Luz por Emissão de Radiação Estimulada. No LASER, a energia elétrica é transformada diretamente em um feixe contínuo de luz. Os fótons gerados por esta fonte de luz são característicos dos níveis específicos de energia do gás usado, sendo a luz emitida por apenas um comprimento de onda característico. O LASER possui uma faixa de comprimento de onda, que está fora da região de absorção da canforquinona, o que leva a uma redução da eficiência do processo de cura. Os fatores que reduzem a utilização desta fonte de luz consistem no elevado custo e na difícil manutenção.

### **2.4.4- Diodo Emissor de Luz**

Os diodos emissores de luz (LEDs) apresentam baixa voltagem, longa expectativa de vida, produzem pouco calor, são compactos, emitem comprimento de onda específico e originam uma intensidade de luz constante. Possuem resistência ao choque e vibração superiores as lâmpadas incandescentes e têm a possibilidade de serem usados com baterias recarregáveis, sendo leves e portáteis.

LEDs vermelho, verde e amarelo têm estado disponíveis por muitos anos e produzem luz pela passagem de eletricidade através da junção gálio-arsênio ou gálio-arsênio-fósforo. LED azul tem estado disponível há somente oito anos [14]. LED é um tipo de semicondutor que difere muito das lâmpadas halógenas, pois são fontes de luz no estado sólido, com ampla durabilidade em relação ao longo tempo de vida útil. Também, LEDs têm baixo consumo de energia, sendo que o mecanismo de emissão de luz envolve eletroluminescência, sendo muito diferente daquele das lâmpadas halógenas, não requerendo filtros para produzir a luz azul. O comprimento de onda emitido depende do material do semicondutor [15].

O primeiro diodo emissor de luz azul de alto brilho foi desenvolvido por Nakamura em 1993. Esperavam que esses LEDs fossem eficientes fontes de luz para cura, porque a intensidade do feixe de luz era muito maior do que o tipo convencional [14].

Yoon et al. estudaram o grau de reticulação de resinas compostas por diferentes fontes de luz, demonstrando que a despeito de o LED não mostrar muita diferença no grau de cura comparado à lâmpada halógena convencional (até quatro milímetros da superfície), existe a possibilidade de maior profundidade de cura do LED quando comparado ao feixe de luz halógena, o que não foi considerado [16].

Vale ressaltar a importância dos cuidados em relação à utilização desses equipamentos emissores de luz, visto que feixes de luz com comprimento de onda menor que 380nm, na faixa do ultravioleta, causam danos ao ser humano, principalmente ao olho. Fujibayashi et al., estudando diferentes tipos de LEDs afirmaram que essas fontes de luz são seguras para o corpo humano. Entretanto, o feixe de luz azul, que tem comprimento de onda entre 420 e 460nm, pode causar injúria à retina. Tornando importante proteger os olhos da luz irradiada [15].

## **2.5- Propriedades Físico-químicas**

As propriedades físicas e químicas das resinas compostas são definidas pela matriz específica usada e pelo tipo e quantidade de carga inorgânica adicionada. A estabilidade química da união interfacial entre resina e carga irá determinar o comportamento clínico desse material.

A efetividade do processo de cura é dependente das características individuais do compósito e da eficiência do feixe de luz. O aumento da resistência mecânica dos compósitos está relacionado ao grau de conversão das unidades monoméricas. O grau de conversão pode afetar as propriedades físico-químicas do material, ocasionando outros fenômenos clínicos. A presença de falhas marginais na restauração tem sido relacionada à baixa resistência a fratura. Estudos clínicos mostram que compósitos de micropartículas têm maior tendência à degradação marginal localizada do que compósitos de partículas maiores [17].

As vantagens do LED em termos da redução da tensão no processo de contração de polimerização foram claramente demonstradas por Hofmann et al. [18] Várias propriedades das resinas compostas reticuladas por LED, incluindo resistência, grau e profundidade de cura, tem sido apresentado na literatura. Tais propriedades não diferem muito daquelas obtidas pela cura com luz halógena. Entretanto, esses dados foram obtidos com LED não comerciais, montados em laboratório. As versões de LEDs disponíveis no mercado são muito recentes. Por isso, poucas informações sobre sua eficácia são encontradas na literatura [13, 18].

Asmussen et al. estudando a influência da cura de resinas compostas com LEDs, nas propriedades de grau de cura, contração de reticulação, resistência e módulo flexural concluíram que: i) os LEDs investigados, propiciaram propriedades mecânicas da mesma ordem de grandeza ou moderadamente inferiores nas resinas compostas comparadas com as propriedades obtidas com a luz halógena convencional; ii) os valores obtidos estavam dentro do mínimo exigido pelos padrões da Organização de Normas Internacionais (ISO) [13].

Leonard et al. estudaram a eficiência na reticulação de LEDs disponíveis no mercado, em relação a microdureza Knoop e concluíram que o LED requer tempos de exposição consideravelmente maior para a adequada reticulação de resinas compostas híbridas e de micropartículas [19]. Swift Jr em revisão bibliográfica sobre LEDs comparou o desempenho da fonte de luz de arco de plasma com a de luz halógena e mostrou que os primeiros LEDs que surgiram no mercado mundial, requeriam longo tempo de exposição que outras fontes de luz utilizadas para cura das resinas composta [20].

A habilidade do feixe de luz emitido pelos aparelhos fotopolimerizadores, em fornecer energia suficiente para o pico de absorção máximo para o respectivo sistema fotoiniciador nos compósitos restauradores dentários, é crucial para otimizar as propriedades físicas dos materiais odontológicos fotoativados.

Dunn e Bush, em estudo comparativo da porcentagem da profundidade de cura usando o ensaio de microdureza, relacionaram esta propriedade entre resinas compostas polimerizadas com fontes QTH e LED disponíveis no mercado. Segundo os autores, este ensaio tem sido usado com sucesso para determinar se as amostras foram reticuladas adequadamente com outras fontes de luz visível. O grau de cura em função da profundidade de penetração é obtido através da razão dos valores de microdureza da base e topo das amostras. Este estudo demonstrou que as amostras tratadas por luz halógena apresentaram valores superiores de microdureza comparado com LED utilizado. Estudos adicionais são necessários para determinar o grau de cura e as propriedades mecânicas das resinas curadas com LEDs, antes que seu uso rotineiro possa ser recomendado [21].

Whitters et al. ao reticular resinas compostas com feixe de luz emitido por seis LEDs de InGaN, mostraram que as resinas apresentaram valores de microdureza e contração de polimerização similares aos produzidos por luz visível convencional, indicando que os LEDs podem ser utilizados para a reticulação de compósitos dentais [22].

Alteração de cor é outro parâmetro importante quando se fala em compósitos restauradores odontológicos. Vários fatores influenciam a cor de materiais fotoativados, como

por exemplo, o componente fotoiniciador, a composição da matriz de resina, a fonte de luz usada para o processo de cura e o tempo de irradiação. Canforquinona é o fotoiniciador mais comumente utilizado em resinas restauradoras dentais, apesar de usado em pequena quantidade, este influencia significativamente na cor dos materiais. Outros componentes muito importantes do fotoiniciador são as aminas aromáticas e alifáticas, que agem como sinergistas e aceleradores. As aminas são conhecidas por formarem sub produtos durante a fotopolimerização, as quais tendem causar descolorações em tons amarelados, vermelhos e marrons sob a influência de luz ou calor [23].

O comportamento do material sob ambiente aquoso pode influenciar as propriedades da resina composta. Se a matriz é hidrofóbica, a sorção de água é menor e pequena alteração de cor é observada. Entretanto, matriz hidrofílica induz a um aumento da sorção de água resultando em colorações brancas e opacas [24-26]. Também o tipo de partícula (orgânica, inorgânica) pode ter influência nas descolorações. Por outro lado, descolorações exógenas causadas pela adsorção de detritos ou placa que podem ser facilmente removidos pelo polimento. Descolorações endógenas causadas por características clínicas do paciente são irreversíveis [25-28]. Por isso, o sistema fotoiniciador e outros componentes das resinas restauradoras dentais podem não só influenciar as características de cura e resistência dos materiais, mas também ter impacto na estabilidade de cor.

## **2.6- Hábitos Alimentares**

A venda e consumo de refrigerantes (pH baixo) e sucos de fruta têm um crescente aumento na última década e contribuem diretamente para a erosão dental e em consequência do material restaurador. Entretanto, os dados clínicos científicos sobre a prevalência e a severidade da erosão dental e do material restaurador são limitados. O desgaste dental tem etiologia multifatorial, com agentes intrínsecos e extrínsecos. O baixo valor de pH afeta a resistência de materiais restauradores, resinas compostas, em termos de decomposição da matriz e da interação com as partículas de carga.

De toda forma, a erosão ácida contribui em grande parte para destruição dental. Os resultados do estudo de Hughes et al. não permitem uma conclusão específica de como ocorre o

processo de erosão, além do que sempre existe dificuldade em avaliar os efeitos danosos dos agentes químicos e mecânicos nos tecidos dentais “in vivo” e planejar métodos “in vitro” [29].

Os principais componentes da dieta que estão envolvidos com a erosão dental são sucos cítricos e refrigerantes. Tradicionalmente, a acidez é um indicador do potencial erosivo de comidas e bebidas, porém há necessidade de análises complementares para definições conclusivas [30].

As restaurações também estão sujeitas às condições do meio bucal, resultante do processo de mastigação, variação de pH e temperatura. Alguns trabalhos experimentais têm avaliado as mudanças de temperatura induzidas pela comida e bebida no meio bucal. É muito difícil ser preciso sobre cada evento, pois existe uma ampla variação nestes hábitos, dependendo do horário, do tipo e das condições da boca para receber a alimentação. Entretanto, quando não há função mastigatória, nem contato com substância a diferentes temperaturas e a respiração não é bucal, a temperatura intra-oral tem sido medida de  $35,2 \pm 2,1^\circ\text{C}$  [31].

A resina composta pode ser exposta intermitentemente ou continuamente a agentes químicos encontrados na saliva, alimentos e bebidas. A exposição intermitente ocorre enquanto a pessoa está comendo ou bebendo, até que o dente seja limpo. Exposição contínua pode, entretanto, ocorrer quando o agente químico é absorvido por irregularidades aderentes, ou seja, cálculo ou placa bacteriana, nas margens das restaurações ou ser produzido pela decomposição bacteriana. O fenômeno de contração de reticulação e difusão de substâncias através dos componentes de resina podem levar ao início e propagação de micro trincas na interface dente-restauração e na matriz de resina. Este processo promove a troca de substâncias químicas e sua difusão na matriz do material restaurador, que pode acelerar o processo de degradação. YAP et al. investigando o efeito de diferentes meios químicos na dureza de superfície de resinas compostas observaram que a degradação é dependente da composição da resina utilizada e que tanto solventes orgânicos, quanto ácidos fracos em meio aquoso podem degradar a resina composta [32].

Alguns estudos utilizam solventes que simulam a dieta para a imersão dos corpos de prova de materiais restauradores, recomendados pelas normas da Federação Dental Americana (FDA), como o heptano, que simula alimentos gordurosos e óleos vegetais, soluções de etanol em água, que simulam certos vegetais, algumas frutas e certos doces e a água destilada que simula a umidade do meio bucal, promovida pela saliva [32, 33].

YAP ao avaliar a microdureza de materiais restauradores provisórios, submetidos a meios que simulem a dieta, de acordo com a FDA, observou diferenças nos valores de microdureza,

que podem ser atribuídos, em parte, aos efeitos dos solventes que simulam a dieta. As matrizes de resina dos compósitos dentais são sensíveis a ácidos orgânicos e vários constituintes da comida e bebida. Fendas nas partículas inorgânicas dos compósitos e desintegração da interface resina-partícula (agente de ligação silano) podem ocorrer sob determinadas condições do meio bucal. Materiais provisórios à base de metil metacrilato e uretano dimetacrilato sofreram alterações significativas pelo heptano [33].

Duas hipóteses são comumente levadas na tentativa de explicar o efeito amolecedor dos ácidos sobre os compósitos: i) a reação desse com a resina, determinando o rompimento da molécula de polímero (hidrólise ácida), ii) dissolução ou o intumescimento da matriz de resina pela sorção de líquidos.

FREITAS et al. ao analisar a microdureza, rugosidade superficial e espectroscopia de infravermelho de resinas compostas antes e após 48h de imersão em soluções de ácido acético, ácido láctico e ácido propiônico concluíram que os ácidos acéticos e propiônico exerceram efeito amolecedor sobre as resinas, enquanto o ácido láctico determinou o amolecimento somente em uma das resinas. Já, a rugosidade das amostras mostrou-se inalterada após a imersão em quaisquer dos ácidos. A semelhança dos espectros de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) obtidos antes e após a imersão, entretanto, sugere que nenhuma reação química ocorreu entre resina e ácidos [34].

GORDAN et al estudaram o efeito do acabamento e polimento e meio de estocagem na resistência flexural bi-axial e microdureza de resinas compostas de micropartículas e sem partículas. As amostras foram mantidas nos seguintes meios: café, refrigerante à base de cola e vinho tinto, por uma semana. O vinho resultou em redução significativa nos valores de microdureza e resistência flexural para a resina sem partículas inorgânicas [35].

### **3- OBJETIVOS**

#### **3.1- Objetivo Geral**

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades físicas e químicas das resinas compostas fotoativadas após o processo de cura e da estrutura dental, em diferentes meios de bebidas utilizadas na dieta diária.

#### **3.2- Objetivos Específicos**

- Avaliar:
  - A resistência flexural das resinas curadas com fonte de luz convencional halógena e com diodos emissores de luz (LED);
  - A influência do aumento exponencial da intensidade de luz da fonte LED, na propriedade de resistência flexural das resinas compostas;
  - As propriedades da resina composta, após imersão em bebidas com diferentes valores de pH: i) resistência flexural, ii) adsorção de componentes à superfície, iii) porosidade, iv) dureza, v) parâmetros de cor, vi) grau de cura e vii) microestrutura;
  - A dureza da estrutura dental (esmalte e dentina) antes e após tratamento em bebidas;
  - A influência de selante de proteção de superfície nos parâmetros de cor das resinas imersas em vinho.

## 4- MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1- Materiais

Foram selecionadas para o estudo quatro resinas compostas comerciais, duas híbridas (macropartículas predominantes com dimensões de 0,4 a 1 $\mu$ m): Filtek Z250 (3M ESPE Dental Products, Minnesota, USA), Charisma (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany) e duas de micropartículas (0,01 a 0,04 $\mu$ m): Filtek Supreme (3M ESPE) e Durafill (Kulzer). A resina Supreme apresenta tamanho de partícula primário de 5 a 20nm e a incorporação de sílica de 20nm não aglomerada. Em anexo (Anexo 1) segue a composição das resinas compostas segundo o fabricante. Todas as resinas utilizadas foram da cor A2.

Os feixes de luz para o tratamento fotoquímico dos corpos-de-prova foram provenientes de lâmpada halógena de quartzo-tungstênio, Curing Light 2500 (3M Dental Products) e diodo emissor de luz, Elipar Free Light (3M ESPE), com intensidade de 600 e 370mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente, além da utilização do aumento exponencial da intensidade do feixe de luz com o tempo, denominado modo “hamp”. A intensidade foi de 120mW/cm<sup>2</sup> nos primeiros 10s, aumentando exponencialmente até atingir 370mW/cm<sup>2</sup>, nos 30s restantes. As intensidades dos feixes de luz foram medidas com o radiômetro de cura Demetron 100 (Demetron Research Corporation, Oregon, USA), tendo-se que levar em consideração o comprimento de onda específico do LED e mais amplo da fonte QTH para levar em consideração a medida da intensidade do feixe de luz das duas fontes com o mesmo tipo de radiômetro .

Avaliou-se, também, o efeito de bebidas utilizadas na dieta diária nos corpos-de-prova de resina composta e na estrutura dental. As bebidas utilizadas foram: energético (Gatorade<sup>®</sup> de frutas cítricas), Iogurte (Yo Mix Cultures), refrigerante (Coca-Cola<sup>®</sup>), vinho tinto (Cordier Le Merlot) e a água destilada como grupo controle. Os corpos-de-prova foram armazenados a 37°C, em estufa microbiológica, para simular o meio bucal, em intervalos de vinte e quatro horas e uma semana (168h). Acompanhou-se o comportamento das resinas em tempos superiores de 1 e 6 meses em alguns experimentos. As bebidas foram trocadas a cada 24 h, bem como as amostras lavadas em água corrente por 10min. O potencial hidrogeniônico (pH) das bebidas foi acompanhado no intervalo de tempo estudado, sendo de 2,8; 2,4; 3,6 para energético, refrigerante e vinho, respectivamente. O pH do iogurte varia de 6,0 a 2,5 durante a primeira hora após a manipulação da bebida, ou seja, incorporação dos lactobacilos no leite, mantendo em seguida o pH ácido. Quando armazenados em tempos superiores a 168h , foi adicionado à água



destilada o conservante nipazin, para evitar a alteração de cor dos corpos-de-prova por outros fatores, como formação de fungos, por exemplo.

Para realização desta pesquisa foram obtidos dez dentes permanentes caninos recém extraídos. Este estudo foi apreciado e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) com Seres Humanos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), cujo parecer deste conselho encontra-se em anexo (Anexo 2). Esses dentes foram seccionados com disco de diamante, para obtenção de duas fatias, uma vestibular (frente do dente) e outra lingual ou palatal (parte de trás do dente). Ambos os grupos tiveram as raízes seccionadas e, posteriormente, o resto da coroa (parte do dente visto na boca) embutido em resina fenólica, segundo especificações do fabricante, em tubos de PVC de 2,5cm x 2cm (diâmetro x altura) de maneira que o esmalte e a dentina ficassem expostos, para realização dos testes. Após a cura da resina fenólica, esses conjuntos foram, então, submetidos ao acabamento e ao polimento com lixas de granulação de 240, 400, 600 e 1200 e feltro impregnado com solução de alumina (granulometria de 1; 0,3 e 0,05 $\mu$ m). Os dentes foram divididos em dois grupos: I) dentina; II) esmalte, que foram imersos em bebidas comerciais. Metade da fatia de um mesmo dente foi isolada com esmalte de unha antes de ser imerso em bebida. Após o tempo preconizado, o esmalte de unha foi removido e a porção correspondente ao dente (esmalte e dentina) fez parte do grupo controle. Os dentes preparados foram utilizados no ensaio de dureza. (Figura 2)



Figura 2. Dente preparado para o ensaio de dureza (nanoindentação) e imerso 168h em refrigerante.

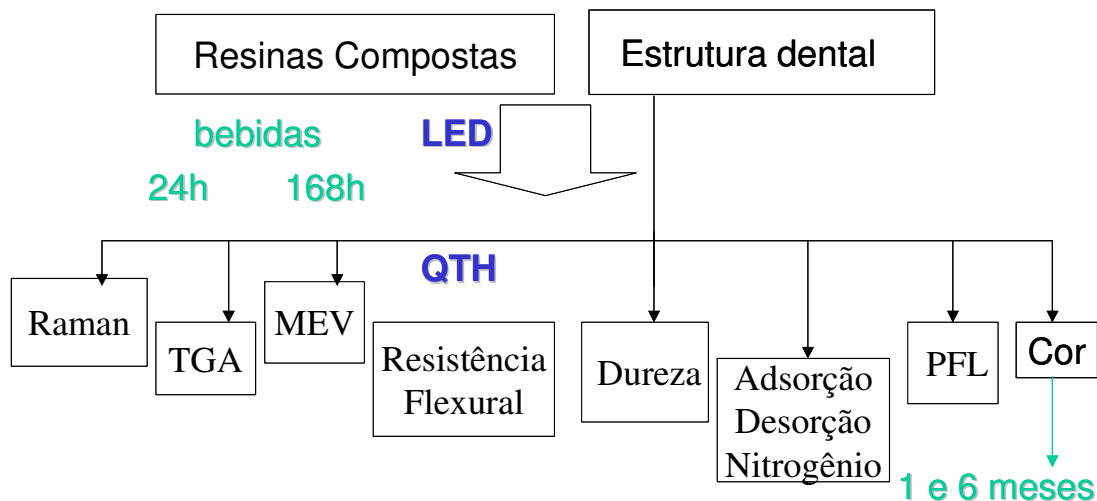
Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística (Análise de variância – ANOVA e Teste de Schefê com  $p < 0,05$ ).

Os corpos-de-prova foram confeccionados em moldes de aço inox, variando suas dimensões de acordo com cada ensaio executado. Em seguida, foi realizado o procedimento de acabamento e polimento com lixas de granulação 240, 400, 600 e 1200, seqüencialmente. Repetiu-se, pelo menos, doze vezes os experimentos realizados.

Também foi avaliado o efeito do selante Fill Glaze® (Fill magic, Brasil) na proteção da superfície dos corpos de prova da resina Supreme, após 168h de imersão em vinho, mediante a avaliação dos parâmetros de cor. A superfície da resina foi condicionada com ácido fosfórico a 37% por 20s, seca com jato de ar e aplicado o selante sobre a superfície com pincel, em seguida colocado uma tira matriz de poliéster e a superfície foi curada por 40s.

O diagrama a seguir apresenta esquematicamente os experimentos realizados com as resinas compostas e estrutura dental.

**Diagrama com os experimentos realizados na pesquisa:**



## **4.2- Métodos**

### **4.2.1- Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Micro-Raman foi avaliada em um microscópio Renishaw Raman com laser de 514,5nm de Ar, usado para excitação, com intensidade de  $1,1 \text{ mW.cm}^{-2}$  e utilizada como calibração o pico de Si a  $520,7\text{cm}^{-1}$ . O erro na posição dos picos foi menor que  $\pm 2,0\text{cm}^{-1}$ .

### **4.2.2- Análise Termogravimétrica**

Esta técnica de Análise Termogravimétrica (TGA) consiste na medida da variação da massa da amostra quando submetida a um aquecimento programado em atmosfera inerte, utilizando-se uma balança ligada a um termopar e um sensor que registra perda de massa em função da temperatura. As análises foram realizadas num equipamento TGA-50, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $900^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio.

### **4.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura**

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os elétrons provenientes da fonte chocam-se com a amostra analisada, sendo “refletidos” e detectados, formando a imagem topográfica da superfície sob análise. Os corpos-de-prova, criogenicamente fraturados e recobertos com uma fina camada de ouro em um metalizador (ISI – D2 Diode Sputtering System), foram observados em um microscópio Phillips XL-30, com lâmpada de tungstênio como fonte eletrônica.

A microscopia eletrônica de varredura utiliza um equipamento constituído de três partes principais: uma coluna eletro-óptica, que gera e colima o feixe eletrônico; um sistema de vácuo - incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal - e o sistema de geração de imagem. O princípio de operação baseia-se principalmente na quantificação dos elétrons secundários, emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Essa medida de Elétrons Secundários (SE) permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra. O feixe de elétrons origina-se em um cátodo aquecido por uma corrente

elétrica, geralmente de tungstênio. Os elétrons emitidos são acelerados desde o cátodo através de uma grade e um ânodo aterrado. Esse sistema de eletrodos é chamado de canhão de elétrons. Um sistema de lentes reduz o diâmetro do feixe de elétrons a aproximadamente 100 Angströms (Å). Para realizar-se essa redução usam-se duas ou mais lentes magnéticas em série, cada uma capaz de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons de um fator de 20 a 100 vezes. Uma corrente ajustável ( $I_{cd}$ ) é aplicada a uma corrente ( $I_d$ ) na bobina de deflexão do tubo de raios catódicos, determinando a ampliação do microscópio. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo imagem. Os elétrons retroespalhados (BSE) e fótons emitidos da amostra devido à ação do feixe de elétrons podem também ser utilizado para produzir imagens [36].

Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material dá origem a elétrons secundários. O número de elétrons secundários emitidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons secundários são coletados por um detector, produzindo imagem. Os elétrons retroespalhados e fótons, emitidos pela amostra pela ação do feixe de elétrons podem também ser usado para produzir imagens.

#### **4.2.4- Resistência Flexural**

Os corpos-de-prova de resina foram preparados em moldes de aço-inox, com as dimensões de 25mm x 2mm x 2mm, de acordo com as normas da ISO 4049, para materiais poliméricos odontológicos de preenchimento e vedamento, conforme ilustrado na Figura 3. O tratamento com o feixe de luz no tempo recomendado pelo fabricante (40s) ocorreu por partes em toda extensão do corpo-de-prova, sendo que em cada próxima secção a ser tratada, o feixe de luz se sobrepõe à metade do diâmetro do feixe anterior. Para controlar esse deslocamento do feixe de luz, foi construído um equipamento cujo conjunto molde/corpo-de-prova era fixado em uma base metálica e a fonte de luz deslocada horizontalmente por meio de um dispositivo com parafuso, permitindo o controle da região sob incidência do feixe de luz, conforme ilustrado na Figura 4.

O ensaio de resistência flexural a três pontos foi realizado no equipamento universal de ensaios mecânicos Instron 4444, cuja velocidade de deslocamento vertical do dispositivo é de 0,75mm/min, com uma carga aplicada de 2000N.



Figura 3. Molde de aço inox para o ensaio de resistência flexural

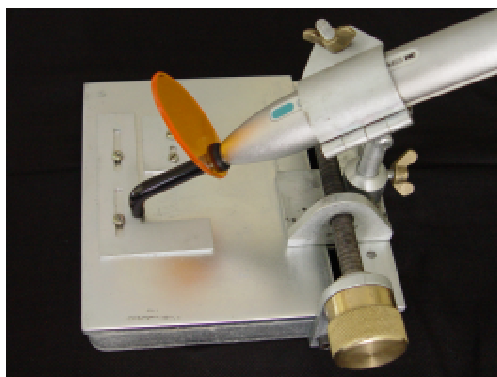


Figura 4. Dispositivo utilizado para reticulação dos corpos-de-prova de resina composta.

#### 4.2.5- Nanoindentação

As medidas de nanoindentação foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nano-Mecânicas da Universidade Federal do Paraná, com a utilização de um Nano Indenter II, da NanoInstruments. Esse equipamento é constituído de uma ponta de diamante piramidal de três faces opostas (tipo Berkovich) com capacidade de realizar indentações com cargas de 1mg a 40g. Os corpos-de-prova tinham as dimensões de 6mm x 1mm (diâmetro x espessura), como apresentado na Figura 5.

A técnica de indentação consiste na medida de dureza de sólidos, onde uma ponta de diamante ou metal endurecido (indentador) com diferentes formas penetra o material com cargas e tempos de contacto variáveis [37-39]. A dureza é calculada pela equação:  $H = P/A$ , onde  $P$  é a força aplicada e  $A$  é a área de contato projetada do indentador. (Figura 6)

Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo,  $P_{\text{máx}}$ . Em seguida, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é retirada e o indentador removido da amostra. Durante todo o processo de indentação, a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga ( $P$ ).

Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes, esse movimento é impedido devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer um certo grau de recuperação elástica. A análise dessa recuperação, após a retirada da carga, fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

A partir dos valores de penetração em função da carga aplicada pode-se avaliar o grau de rugosidade da superfície. Para tanto, fazem-se necessárias as seguintes considerações:

i) que seja uma superfície que apresente um plano rugoso, conforme ilustrado na Figura 7a, onde diferentes valores de penetração podem ser obtidos para uma mesma carga aplicada, com o indentador atuando em pontos distintos ao longo do plano. O valor correspondente à penetração pode ser nulo ou máximo, dependendo da relação da forma do indentador com a rugosidade, conforme esquema ilustrativo da Figura 7a, para a penetração denotada por  $a$ ,  $b$  e  $c$ , os quais denotam penetração máxima, parcial e nula, respectivamente. O valor médio da penetração de um número grande de indentações será  $d$ .

ii) que seja uma superfície que apresente um plano perfeitamente liso, conforme ilustrado na Figura 7b, para que a penetração seja sempre a mesma para uma determinada carga, em diferentes indentações com desvio nulo.

Se a rugosidade de pico ( $R_p$ ) for igual à penetração ( $d$ ), esta poderá variar de valor zero ao de  $2d$ , passando por valores intermediários. A média será sempre  $d$ , para um grande número de indentações e máximo desvio de  $\pm d$ . Cargas menores, com menores penetrações, tendem a reproduzir as situações apresentadas na Figura 7a. Cargas maiores, com maiores penetrações, produzirão desvios menores do que  $\pm d$ , pois a área da indentação abrangerá mais de um pico da rugosidade, não se verificando as condições anteriores. Os desvios tornam-se percentualmente menores até o caso extremo do plano perfeitamente liso. Logo, quando o desvio nas medidas das penetrações torna-se igual às medidas das próprias penetrações, infere-se que o valor da rugosidade de pico ( $R_p$ ) é igual ao valor da penetração  $d$ . Isso é válido para teste modelo, no qual se considera um indentador e uma superfície ideal; porém, como esses experimentos são eminentemente estatísticos, é possível aplicá-lo em situações semelhantes, como a de um indentador piramidal sobre uma superfície qualquer.



Figura 5. Molde de aço inox utilizado para obtenção dos corpos-de-prova nos ensaios de nanoindentação e porosidade.

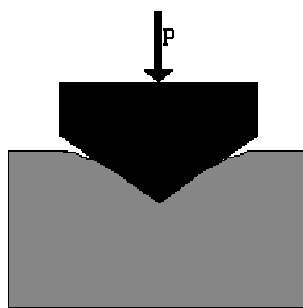


Figura 6. Representação esquemática de uma indentação com uma ponta piramidal.

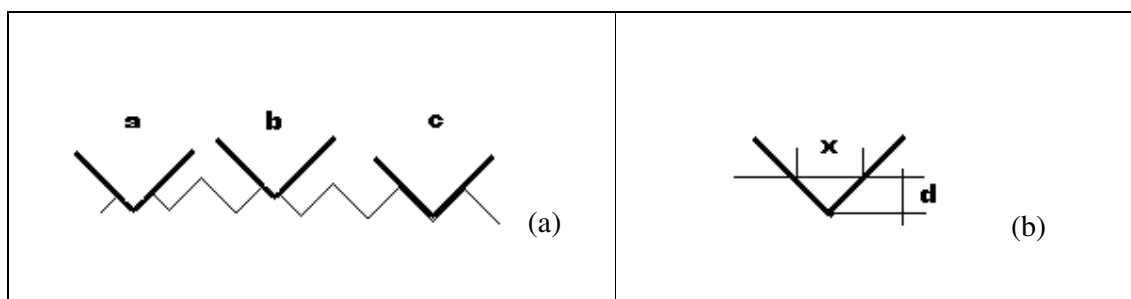


Figura 7. Desenho esquemático da penetração em relação ao indentador e tipo de superfície: (a) rugosa e (b) lisa.

#### 4.2.6- Adsorção e Desorção de Nitrogênio à Superfície

As isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$  dos corpos-de-prova foram coletadas em um equipamento Quantochrome Autosorb, após purga com hélio a  $40^{\circ}\text{C}$  por 4h. Tendo como base essas isotermas de adsorção/desorção, foram determinados o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de poros. O volume total dos poros é derivado da quantidade adsorvida de vapor a uma pressão relativa próxima da unidade, assumindo que os poros estão preenchidos com adsorvato líquido. Os corpos-de-prova foram preparados em molde de aço inox com dimensão de 6mm x 1mm (diâmetro x espessura), apresentado na Figura 5.



O equipamento mede a quantidade de gás adsorvido ou desorvido de uma superfície sólida a uma pressão de equilíbrio de vapor por um método volumétrico estático. Os dados são obtidos, adquirindo ou removendo uma quantidade conhecida de gás adsorvido dentro ou fora da célula onde estão os corpos-de-prova contendo o adsorvato sólido, o qual é mantido à temperatura constante abaixo da temperatura crítica do adsorvato. Quando a adsorção ou desorção ocorrem, a pressão na célula muda até o equilíbrio ser estabelecido. A quantidade de gás adsorvido ou desorvido à pressão de equilíbrio constitui a diferença entre a quantidade de gás admitido ou removido e a quantidade requerida para preencher o espaço ao redor do adsorvato. A distribuição do diâmetro dos poros, fundamentado no método Barret-Joyner-Halenda (BJH), foi calculada baseado nos dados de desorção.

#### **4.2.7- Fluorescência Induzida por Laser Polarizado – Fluxo Induzido**

O fenômeno de fluorescência polarizada ocorre devido à capacidade que possuem substâncias opticamente ativas de rotacionar o plano da luz polarizada (birrefringência). A escolha do corante, de acordo com o período de rotação molecular, oferece a possibilidade de estudar o grau de alinhamento intermolecular em função do ambiente químico. A excitação do corante utilizado, a Rodamina 6G gera valores positivos na região do visível do espectro eletromagnético.

O LASER é uma fonte de radiação monocromática, colimada e coerente. Como tal, é composto por ondas eletromagnéticas que apresentam vetores elétricos distribuídos igualmente em torno do seu eixo de propagação. Um feixe de laser plano ou linearmente polarizado contém ondas eletromagnéticas que se propagam em um único plano.

No universo dos sistemas dinâmicos, isto é, aqueles que apresentam gradientes de velocidade, encontram-se várias interações de importância vital para o homem e que estão associadas a interfaces. Interfaces dinâmicas líquido-sólido constituem uma das mais interessantes aplicações da técnica desenvolvida, a qual é utilizada para o estudo da interação bebida-superfície da resina composta curada.

O método de Fluorescência Induzida por Laser Polarizado com o Fluxo Induzido (PFL-FI), realizado no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Esse método foi aplicado para determinar as alterações da tensão

interfacial dinâmica entre sólido-líquido devido à imersão em bebidas e para isso, foram utilizados corpos-de-prova com 20mm de comprimento, 20mm de altura e 1mm de espessura. O equipamento empregado para o estudo PFL-FI de filmes líquidos finos, escoando sobre superfície sólida foi desenvolvido recentemente por Quintela et al [40]. A Figura 8 apresenta o desenho esquemático do método, e a Figura 9 a foto do equipamento. O experimento consiste no escoamento através de um capilar que direciona o jato líquido com alta velocidade de escoamento e padrão de alinhamento intermolecular conhecido. O líquido pinga sobre a superfície sólida a 20° em relação ao eixo vertical, gerando um fino filme líquido escoando sobre a superfície sólida, como apresentado na Figura 10. A fluorescência induzida pelo LASER polarizado foi bidimensionalmente mapeada, variando-se as posições verticais e horizontais da amostra relativa à área circular do LASER dentro do fluxo líquido. Dependendo da adesão proporcionada pela tensão interfacial dinâmica, esse padrão pode ter diferentes tempos de formação, ocorrendo em diferentes posições do fluxo líquido. A polarização média foi calculada pelas médias dos mapas de polarização obtidos para o fluxo de cada amostra [41].

O líquido empregado foi de monoetileno glicol da Merck (MEG) (99,5% de pureza). Um banho de temperatura constante mantém o fluxo líquido a 15,0 ( $\pm 0,5$ )°C. Rodamina 6G (Lambdaphysik, 99,9% de pureza) foi usada como sonda fluorescente a uma concentração de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . O LASER utilizado foi de Argônio Multi-line Coherent 899, Ring Laser (Innova 70C). Os corpos-de-prova com dimensões de 2cm x 2cm foram polimerizados por partes, até a cura de toda extensão da amostra com auxílio do dispositivo apresentado na Figura 11.

Durante o tempo de vida do estado excitado, as sondas foto selecionadas podem ou não rotacionar, dependendo da mobilidade das moléculas vizinhas e do ambiente químico. Se a interação entre a superfície sólida e o fluxo líquido é maior, existe um aumento da eficiência de molhamento. O fluxo na superfície propaga através das camadas de líquido adjacente, diminuindo o escoamento. Microturbulência pode aparecer, gerando domínios moleculares de desalinhamento na interface e diminuindo a polarização e anisotropia imposta pela alta taxa do fluxo líquido. Dados de polarização de fluorescência podem ser interpretados como fenômeno bidimensional em termos de polarização (P), pela equação 1, onde  $I_{//}$  e  $I_{\perp}$  denotam os componentes paralelo e perpendicular, respectivamente [42].

$$P = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + I_{\perp}) \quad (\text{Equação 1})$$

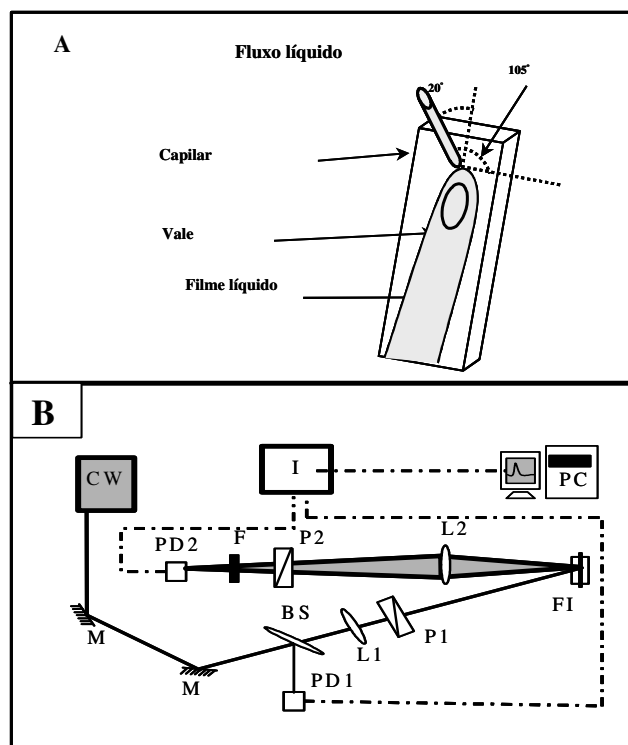


Figura 8. (A) Esquema do fluxo líquido para técnica de PLF-FI [Reproduzido com a permissão do Journal of Colloid and Interface Science 281 (2005) p.201–208 [doi:10.1016 / j.jcis.2004.08.085]. © Elsevier]. (B) Esquema experimental da fluorescência induzida por laser polarizado dentro de fluxos líquido induzidos. CW – laser, M – espelhos, L1, L2 – lentes, P1, P2 – Polarizador Glan-Thompson, PD1, PD2 – fotodiodos, I – interface, PC - computador, FI – fluxo líquido, F- filtro colorido, BS – colimador. [Reproduzido com permissão da Química Nova, 2005, 28(2), 227-339. © Sociedade Brasileira de Química].

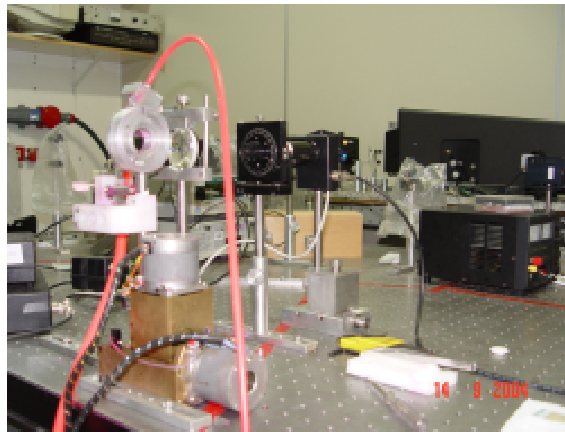


Figura 9. Equipamento desenvolvido para a técnica PLF.

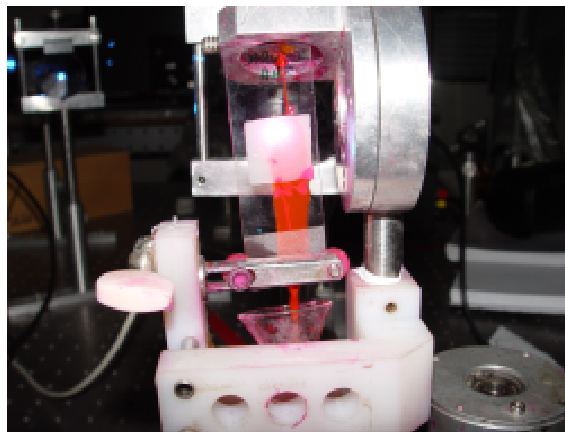


Figura 10. Porta amostras com a resina composta sob o fluxo de monoetilenoglicol e rodamina para técnica PLF.

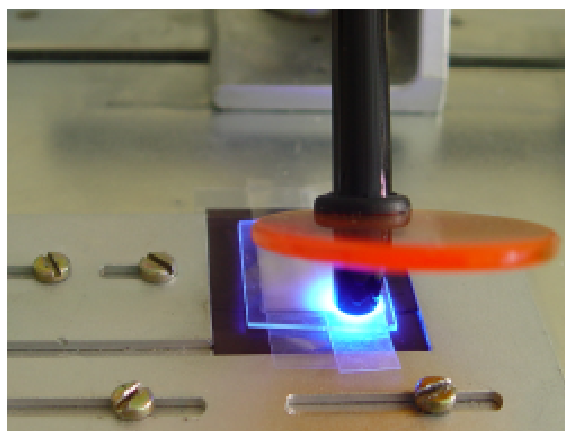


Figura 11. Confeção dos corpos-de-prova de resina composta para o ensaio de PLF.

#### 4.2.8- Colorimetria

A “Commission Internationale de L’Éclairage” (CIE), uma organização responsável pela padronização em áreas relacionadas à cor e à aparência, definiu, em 1931, uma fonte de luz padrão, desenvolvendo um observador padrão que permite o cálculo dos valores tri-dimensional, os quais representam a resposta do sistema visual humano à determinada cor. A CIE define um espaço de cor, CIE lab, que suporta a teoria da percepção de cor, baseada em três separados receptores nos olhos (vermelho, verde e azul) e é um dos mais populares espaços de cor. [43]

Alteração de cor de resinas compostas denota um importante aspecto relacionado ao acompanhamento de materiais restauradores estéticos empregados na odontologia. A influência de bebidas na estabilidade de cor das resinas compostas foi investigada por parâmetros de verificação de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  - CIE – Lab, após manter corpos-de-prova imersos em diferentes meios. Esses valores medem tridimensionalmente a cor no espaço, onde  $L^*$  corresponde à luminosidade do objeto,  $a^*$  e  $b^*$  a cromaticidade, sendo  $a^*$  do vermelho ao verde e  $b^*$  do amarelo ao azul (Figura 12). As medidas foram feitas em colorímetro Konica Minolta com luz D65 com ângulo de  $10^\circ$  de observação e calibração com placa branca (nº 19433091-Japan). Os

corpos-de-prova foram confeccionados em molde de aço inox. Para o processo de cura foi utilizada fonte de luz de diodos durante 40s e, em seguida, foram mantidos em diferentes meios (bebidas e água destilada) durante 24h e 168h. Após este intervalo de tempo e determinação dos parâmetros de verificação de cor, os corpos-de-prova foram divididos em dois grupos. Um conjunto de amostras foi mantido em água destilada a 37°C, protegida de luz e outro conjunto mantido sob condições de luz e temperatura ambiente durante seis meses.

O fenômeno da cor é derivado da interação física da energia de luz com um objeto e da experiência subjetiva de um observador. Três fatores podem influenciar a percepção da cor: a fonte de luz, o objeto e o observador que visualiza o objeto. A fonte de luz pode emitir energia radiante na ordem de comprimento de onda e pode ser caracterizado pela quantidade de energia emitida a cada comprimento de onda no espectro visível. Fontes de luz contêm quantidades variadas de comprimento da luz visível, iluminam um objeto e afetam a percepção da cor. A refletância e transmitância espectral de um objeto caracterizam a cor emitida por ele. A curva de reflexão e transmissão espectral do objeto representam graficamente e promovem uma forma de quantificar a cor numericamente. Esses gráficos apontam a energia que está sendo absorvida ou refletida pelos objetos, mostrando mudanças nos parâmetros de cor. Um objeto vermelho parece vermelho primariamente, porque reflete comprimentos de onda vermelhos mais do que verde e azul. Com o objetivo da comunicação de cores entre as pessoas, um número de escalas de cores tem sido desenvolvido.

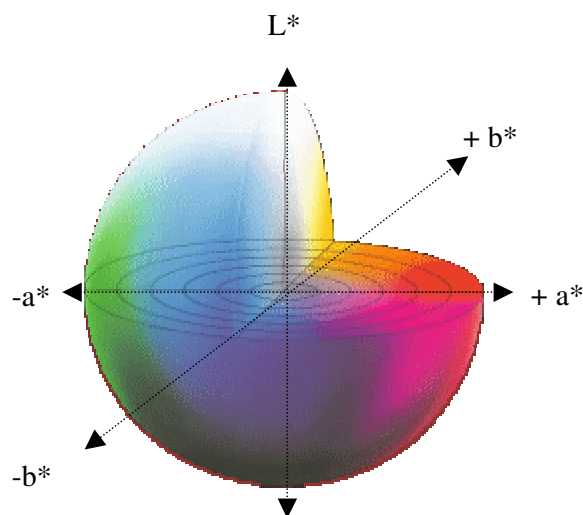


Figura 12. Parâmetros de verificação de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  - CIE - Lab.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1- Espectroscopia Raman:

O espectro Raman da resina composta Charisma mantida em água destilada durante 168h é apresentado na figura 13. As bandas indicadas na figura estão relacionadas à deformação angular e estiramento dos grupos específicos conforme relatados na literatura [44-47] e indicado na Tabela 1.

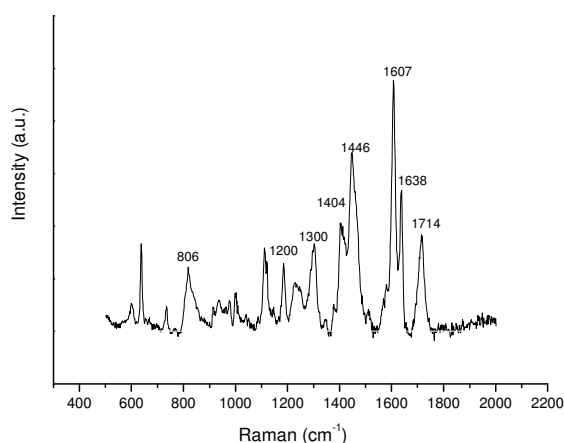


Figura 13. Espectro Raman do corpo-de-prova da Resina Charisma.

Tabela 1. Grupamentos presentes na resina composta Charisma.

| <i>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Atribuição</i>                     |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 806                                 | deformação angular Si-O-Si            |
| 1200                                | estiramento Si-O                      |
| 1300                                | estiramento alifático C-O             |
| 1404                                | deformação angular C=CH <sub>2</sub>  |
| 1446                                | deformação C=C do grupo aromático     |
| 1457, 1513, 1558                    | vibração estrutural do anel benzênico |
| 1607                                | estiramento C=C do grupo aromático    |
| 1638                                | estiramento C=C do metacrilato        |
| 1714                                | estiramento C=O livre                 |

Os espectros Raman da resina composta Charisma anteriormente e após o processo de cura estão apresentados na Figura 14, a qual mostra as bandas a  $1607\text{cm}^{-1}$  e  $1638\text{cm}^{-1}$  do estiramento C=C do grupo aromático e do metacrilato, respectivamente. Observou-se a diminuição da intensidade da banda a  $1638\text{cm}^{-1}$  devido à reação de cura com quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono. A intensidade da banda a  $1607\text{cm}^{-1}$  permanece inalterada, visto que corresponde à dupla ligação entre os átomos de carbono do anel aromático. Essa relação entre as intensidades das bandas permite estimar o grau de cura da resina a partir do espectro Raman, utilizando a equação 2.

$$DC = 100 [1 - (H_2/H_1)_{\text{curada}} / (H_2/H_1)_{\text{não curada}}]$$

equação 2

$H_1$  e  $H_2$  correspondem às alturas dos picos a  $1607\text{cm}^{-1}$  e  $1638\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. O grau de cura para a resina Charisma de 70% foi determinado nesse estudo e estão em concordância com os valores citados na literatura em estudos, usando diferentes fontes de luz, incluindo o LED [16, 45, 48-52].

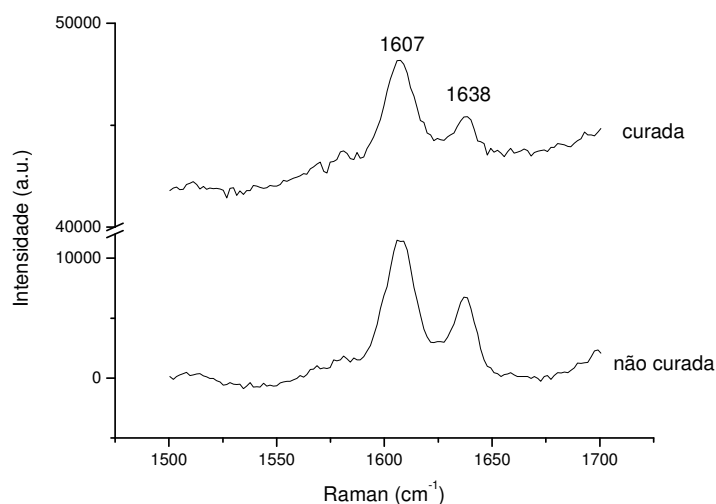


Figura 14. Espectro Raman da Resina Charisma antes e após o processo de cura.



Para verificar se estava ocorrendo influência do feixe de laser do equipamento no grau de cura, a resina não curada foi mantida sob incidência do feixe de laser durante 4 processos de aquisição do espectro no mesmo ponto. A razão das alturas  $H_1$  e  $H_2$  foi mantida constante para os diferentes espectros, indicando que a incidência do feixe de LASER não influi no grau de cura da resina.

Espectros Raman em função da profundidade dos corpos-de-prova, imersos 168h em bebidas, foram obtidos afastando-se o foco do feixe de LASER de  $10\mu\text{m}$ , após obter o foco da superfície do corpo de prova. A partir desse ponto, foram tomadas oito aquisições do espectro, deslocados  $5\mu\text{m}$  na direção do interior do corpo-de-prova e tomadas outras oito aquisições em cada ponto. Os espectros correspondentes a cada ponto acima e no interior dos corpos-de-prova estão apresentados na Figura 15, sendo obtidas as razões das alturas entre as bandas para os corpos-de-prova mantidos em diferentes meios. A Tabela 2 apresenta a média e o desvio médio da razão entre essas bandas (em relação a oito espectros obtidos nos diferentes pontos verticais), correspondentes ao estiramento C=C do grupo aromático ( $1446$  e  $1607\text{cm}^{-1}$ ) e estiramento C=C do metacrilato ( $1638\text{cm}^{-1}$ ).

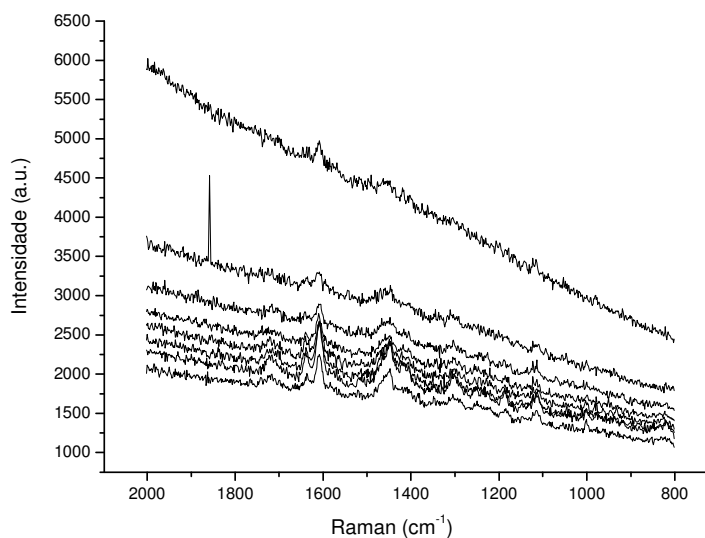


Figura 15. Espectros Raman obtidos em diferentes profundidades do corpo-de-prova da resina Charisma.

A razão entre os picos para o espectro não mostrou diferença estatisticamente significativa, dentro do intervalo de confiabilidade ( $\alpha = 0,05$ ). Resultados similares foram obtidos para os corpos-de-prova imersos em iogurte e refrigerante.

A partir das razões de alturas das bandas, tem-se a relação  $H_{1607}/H_{1446}$  constante, pois elas se referem às duplas ligações do grupo aromático. Como era de se esperar, a relação é mantida em constância. A relação  $H_{1607}/H_{1638}$  relacionada com o grau de cura da resina varia com a profundidade, mas é da mesma ordem de grandeza para os diferentes pontos. Métodos vibracionais possibilitam o acesso preciso a profundidades de polimerização e também calculam o grau de cura de resinas compostas de metacrilato [51, 53]. O uso da espectroscopia de Raman para determinar a percentagem de conversão requer a quantidade de duplas ligações, as quais estão presentes após a cura, podendo ser quantificadas, em resinas à base de Bis-GMA/TEGDMA. Essas medidas são feitas comparando a altura ou intensidade da banda vibracional C=C a  $1638\text{cm}^{-1}$  e C=C do estiramento do grupo aromático a  $1607\text{cm}^{-1}$ , o qual a intensidade não depende do processo de polimerização [50-52].

Tabela 2: Razão entre as bandas correspondentes ao estiramento C=C do grupo aromático ( $1446$  e  $1607\text{cm}^{-1}$ ), estiramento C=C do metacrilato ( $1638\text{cm}^{-1}$ ) para os corpos-de-prova da resina Charisma mantida 168h em água destilada, iogurte e refrigerante.

| <i>amostras</i> | <i>Razão dos picos</i> |      |                     |      |
|-----------------|------------------------|------|---------------------|------|
|                 | $H_{1607}/H_{1446}$    |      | $H_{1607}/H_{1638}$ |      |
|                 | média                  | SD   | média               | SD   |
| controle        | 1,29                   | 0,04 | 2,50                | 0,10 |
| iogurte         | 1,38                   | 0,05 | 2,33                | 0,03 |
| refrigerante    | 1,29                   | 0,05 | 2,59                | 0,02 |

O grau de cura das resinas pode ser calculado, usando vários métodos, incluindo a medida do grau de conversão (DC), o qual relaciona a percentagem de duplas ligações reduzidas

durante o processo de polimerização. Polimerização incompleta resulta em unidades monoméricas que não completaram a reação química e podem deixar o material mais susceptível a alterações em ambiente aquoso. Problemas associados ao inadequado grau de cura incluem propriedades físicas inadequadas, aumento da solubilidade no meio ambiente bucal, aumento da microinfiltração e conseqüente alteração de cor do material restaurador [54].

O mesmo valor do grau de conversão que foi obtido no interior e na superfície do corpo-de-prova de resina composta e o alto DC, usando a fonte de luz LED como iniciador do processo de cura, indicou a alta eficiência dessa fonte de luz para a cura das resinas compostas. A natureza hidrofílica dos polímeros está relacionada à estrutura química dos monômeros e ao processo de polimerização. A estrutura dos polímeros usados em resinas compostas dentais revela a presença de grupos éster, hidroxil, carbonil, fosfato, tornando-os mais hidrofílicos e supostamente mais susceptíveis a sorção de água [55].

As modificações na razão da intensidade das bandas ( $H_{1607}/H_{1638}$ ) correspondente ao estiramento C=C do metacrilato ( $1638\text{cm}^{-1}$ ) e o anel aromático ( $1607\text{cm}^{-1}$ ) nos corpos-de-prova, após a imersão em bebidas, indicam que não ocorreu reação química entre bebida e componentes da resina. Não existiu diferença estatisticamente significativa entre a razão dessas bandas de absorção para as amostras após a imersão em bebidas, comparadas com o grupo controle. Esse fato mostra não ter ocorrido reação química entre os componentes da bebida e a superfície dos corpos-de-prova de resina composta.

## 5.2- Termogravimetria

A curva termogravimétrica exposta na Figura 16, da resina composta Charisma, apresenta duas regiões de perda de massa na região da temperatura ambiente a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relacionadas com a fase constituída pelas unidades monoméricas e demais constituintes, que a partir do processo de polimerização darão rigidez à resina. O resíduo corresponde à fase constituída predominantemente de silicato, não se decompõe nessa faixa de temperatura. Independentemente da taxa de aquecimento, a determinação da massa do resíduo permite avaliar a composição das fases orgânica/inorgânica da resina composta. As curvas termogravimétricas

para as demais resinas estudadas apresentaram aspectos semelhantes, sendo as quantidades de cada fase apresentadas na Tabela 3. A porcentagem média foi de aproximadamente 80% de conteúdo inorgânico para as resinas híbridas (Charisma e Z250) e para a resina de micropartículas Supreme; e de 56,2% para a resina Durafill. Estes valores, relacionados ao grau de cura do componente orgânico, podem influenciar nas propriedades mecânicas e o comportamento da superfície sobre condições drásticas, quando imersas em bebidas da dieta diária.

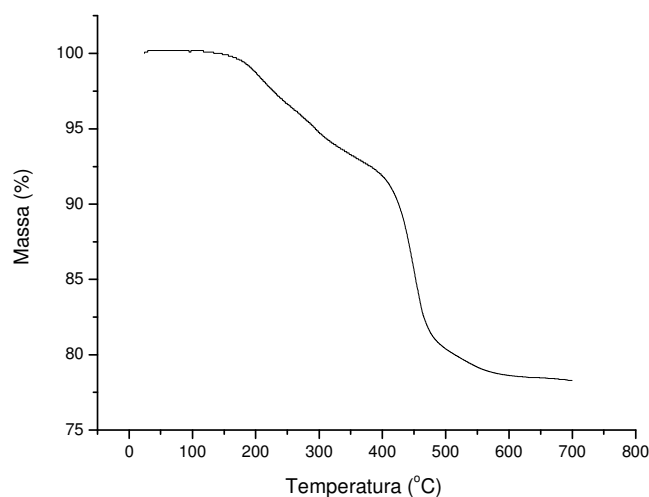


Figura 16. Curva de TGA da resina Charisma.

Tabela 3. Percentual de conteúdo orgânico e inorgânico, obtido pela análise termogravimétrica, para as resinas compostas disponíveis comercialmente.

| <b>Resina</b> | <b>Fase orgânica (%)</b> | <b>Fase inorgânica (%)</b> |
|---------------|--------------------------|----------------------------|
| Durafill      | 43,8                     | 56,2                       |
| Charisma      | 21,8                     | 78,2                       |
| Supreme       | 22,4                     | 77,6                       |
| Z250          | 18,8                     | 81,2                       |

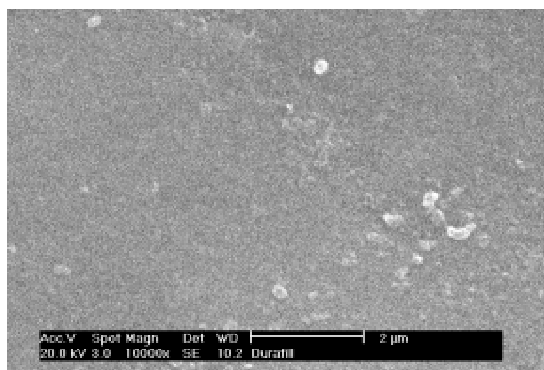
### 5.3- Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 17 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos corpos-de-prova das resinas compostas Durafill, Supreme, Charisma e Z250. A resina Durafill (Figura 17a) apresentou partículas inorgânicas com dimensões inferiores a  $0,2\mu\text{m}$ , distribuídas uniformemente pela matriz orgânica. A resina Supreme (Figura 17b) apresentou características semelhantes a figura 17a, em decorrência da mesma conter aglomerados de partículas inorgânicas dispersas na matriz polimérica. Nas micrografias das resinas Charisma (Figura 17c) e Z250 (Figura 17d), evidenciou-se que a maior parte das partículas inorgânicas possuem tamanho médio em torno de  $1\mu\text{m}$  e o percentual restante com dimensões inferiores.

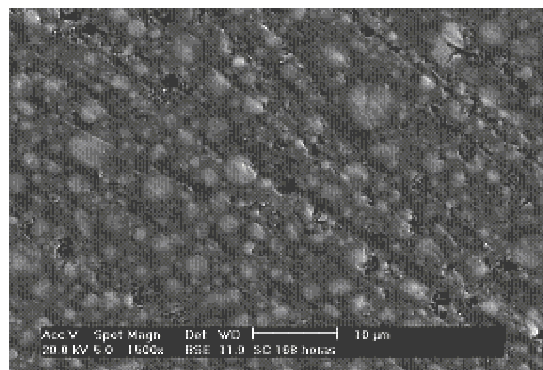
As micrografias dos corpos-de-prova da resina Charisma imersos em bebidas pelo intervalo de tempo de 168h, mostraram a mesma característica daqueles mantidos em água destilada pelo mesmo intervalo de tempo, não sendo observadas mudanças microestruturais na superfície da resina.

A figura 18 apresenta a micrografia da superfície de fratura dos corpos-de-prova das resinas Supreme e Z250 obtidos a partir do ensaio de resistência flexural. A presença de falhas foi detectada visualmente em todas as superfícies de fratura desses corpos-de-prova e estão relacionadas à propagação de trincas e fratura do material. A micrografia da superfície de fratura dos corpos-de-prova mostrou regiões de fratura rápida e frágil e outras regiões de deformação plástica, com a origem da fratura rodeadas por áreas regulares. Os materiais compósitos têm um tipo de fratura característica, onde em algumas regiões ocorre a propagação da trinca em alta velocidade durante a falha. A deformação plástica foi observada particularmente em algumas regiões com camadas ordenadas na microestrutura. A evidência de cisalhamento e cavitação é presente na região de deformação plástica, sugerindo uma redução da taxa do mecanismo de falha na região, cuja velocidade de propagação da falha é reduzida pela tensão liberada [56].

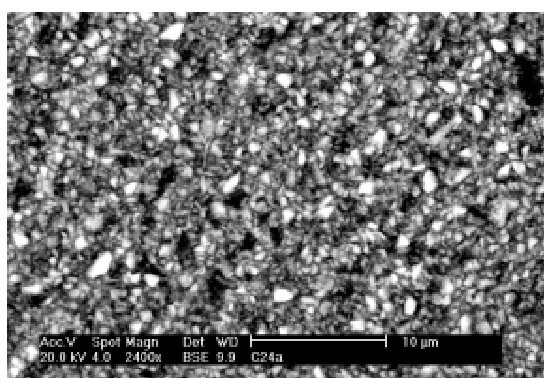
As micrografias da superfície de fratura das resinas apresentadas na Figura 19 mostraram as características da fratura de cada tipo de resina, de acordo com as partículas inorgânicas dispersas na matriz orgânica. Foi observado aspecto semelhante das micrografias para as resinas Durafill (Figura 19a) e Supreme (Figura 19b) com os aglomerados envolvidos pela parte orgânica reticulada. Entretanto, para as resinas Charisma (Figura 19c) e Z250 (Figura 19d) foi observado partículas inorgânicas desprendidas da matriz orgânica, devido à composição e tamanho de partículas dessas resinas.



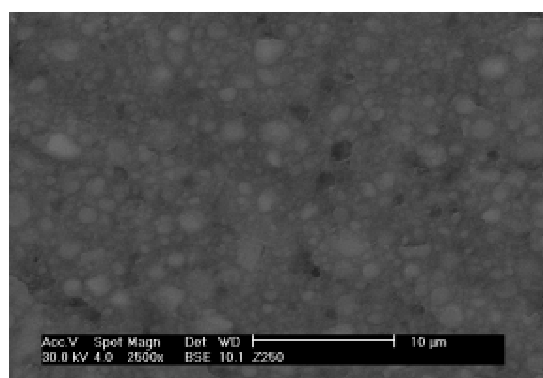
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 17. Micrografias da superfície das resinas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura: (a) Durafill; (b) Supreme; (c) Charisma e (d) Z250.

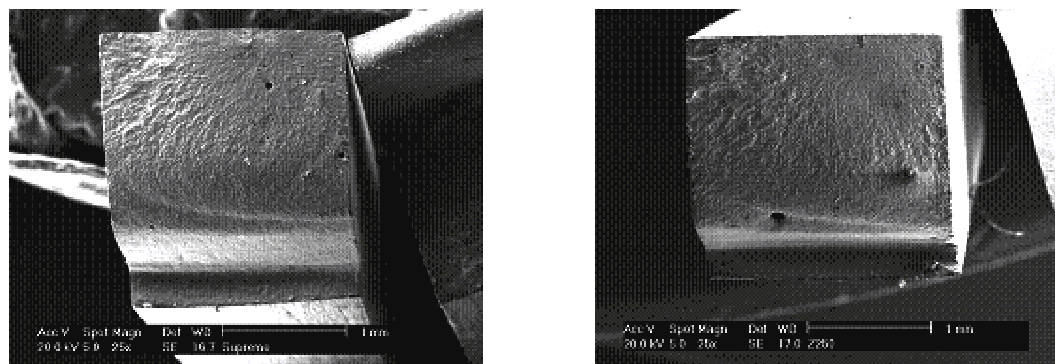


Figura 18. Micrografias da superfície de fratura das resinas Supreme e Z250 depois de realizado o ensaio de resistência flexural.

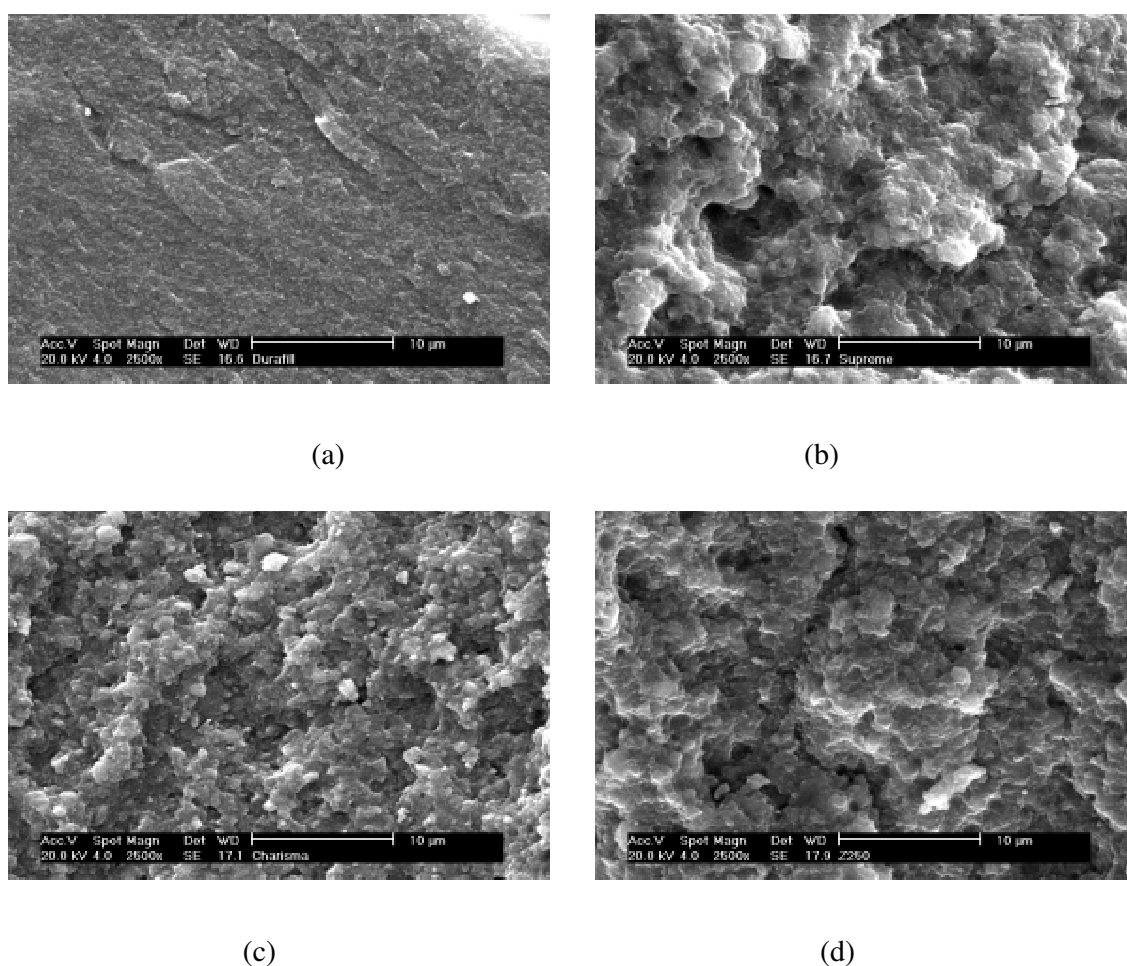


Figura 19. Micrografias da superfície de fratura das resinas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura: (a) Durafill; (b) Supreme; (c) Charisma e (d) Z250.

#### 5.4- Resistência Flexural

Ensaio de resistência flexural a três pontos foram feitos com as resinas compostas Charisma, Durafill, Z250 e Supreme, após processo de cura com o feixe de luz de QTH e LED. Não houve diferenças significativas nos valores de resistência flexural entre as fontes de luz QTH e LED para cada resina, como mostra a Figura 20. Os valores de resistência flexural foram menores para a resina Durafill quando comparado com as outras resinas estudadas, estando o valor médio em torno de 80Mpa para a resina curada com luz halógena. Esse fenômeno pode estar relacionado com o menor percentual de conteúdo inorgânico na composição da resina Durafill, comparado às outras resinas pesquisadas. A resistência flexural das resinas Charisma, Z250 e Supreme, tiveram valor médio de 120Mpa, 160Mpa e 130Mpa, respectivamente, quando curadas com a fonte QTH.

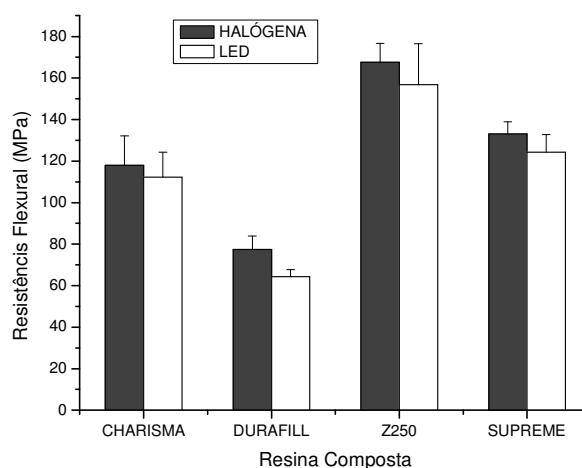


Figura 20. Resistência flexural das resinas compostas após processo de cura com o feixe de luz halógena e diodo emissor de luz

A resistência flexural do corpo-de-prova de resina Charisma foi avaliada em função do aumento exponencial da intensidade do feixe de luz durante o processo de cura, conhecido como modo “hamp”. A Figura 21 apresenta um gráfico de barras com os valores de resistência flexural dos corpos-de-prova curados com fonte LED, com intensidade de luz constante e no modo



“hamp”. Os valores da resistência flexural para uma mesma resina sob os dois modos de polimerização são similares.

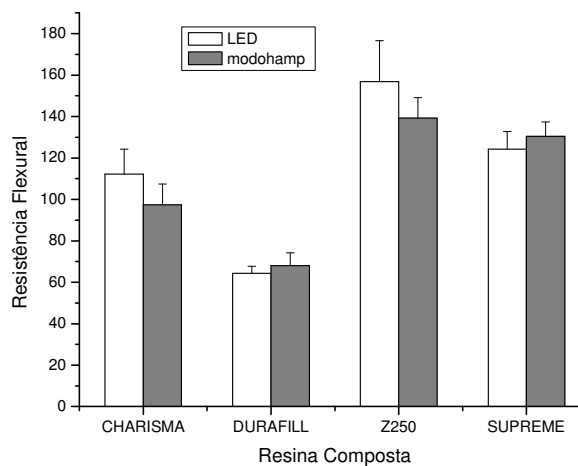


Figura 21. Resistência flexural das resinas compostas tratadas com o feixe de luz emitido pelo diodo emissor de luz com intensidade constante e modo “hamp”

Ensaio de resistência flexural com corpos-de-prova após armazenagem em bebidas durante diferentes intervalos de tempo foram realizados para avaliar possíveis mudanças desse comportamento mecânico. A Figura 22 mostra o gráfico de barra dos valores de resistência flexural de corpos-de-prova da resina Charisma, mantida imersa em bebida energética, iogurte, refrigerante, vinho e água, durante 24h, 72h e 168h. Nas primeiras vinte e quatro horas de imersão ocorreu uma redução do valor da resistência flexural para os corpos-de-prova mantidos em bebida energética, iogurte e refrigerante. Para tempos de imersão superior a 72h, todos os corpos de prova mantidos nas diferentes bebidas apresentaram semelhança no valor da resistência flexural, da ordem de 75MPa. A redução dos valores de resistência também foi observada para os corpos-de-prova mantidos em água. Cabe destacar as hipóteses levadas em consideração para explicar o efeito ácido sobre os compósitos, de reação com a resina, determinando o rompimento da molécula de polímero, a dissolução ou o intumescimento da matriz de resina pela sorção de líquidos.

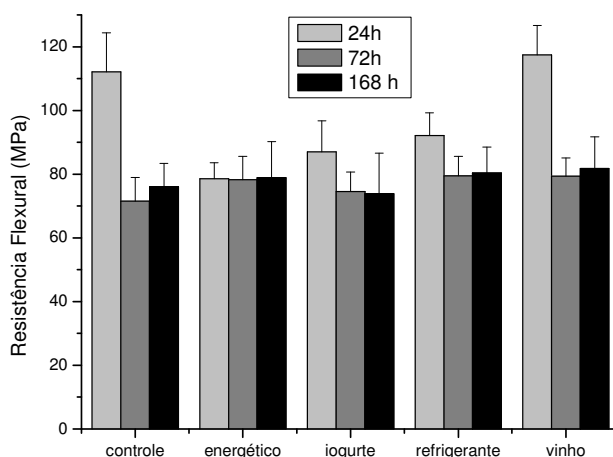


Figura 22. Resistência flexural da resina Charisma após 24h, 72h e 168h de imersão em bebidas.

### 5.5- Fluorescência Induzida por Laser Polarizado – Fluxo Induzido

Para a análise da tensão interfacial líquido-sólido utilizou-se a técnica de Fluorescência Induzida por Laser Polarizado e com os valores de fluorescência horizontal e vertical (cada 0,5mm) da superfície dos corpos-de-prova obtiveram-se mapas de fluorescência. Esses mapas mostram o perfil de interação da solução MEG/Rd com o corpo-de-prova de resina composta. O mapa de polarização exprime graficamente o comportamento da lâmina líquida escoando sobre a superfície do corpo-de-prova de resina composta, apresentando os valores de fluorescência em cada ponto. A Figura 23 apresenta o mapa de polarização que indica graficamente a polarização em vários pontos da superfície de um corpo-de-prova da resina Charisma. Os números inseridos na figura correspondem aos valores de polarização média, sendo o valor da polarização média inversamente proporcional à interação da bebida com o corpo-de-prova, ou seja, quanto menor o valor maior a interação. A partir destes mapas de superfície, pode-se avaliar o efeito dos diferentes tipos de bebidas na superfície dos corpos-de-prova da resina Charisma, fundamentado nos valores da porcentagem de polarização média.



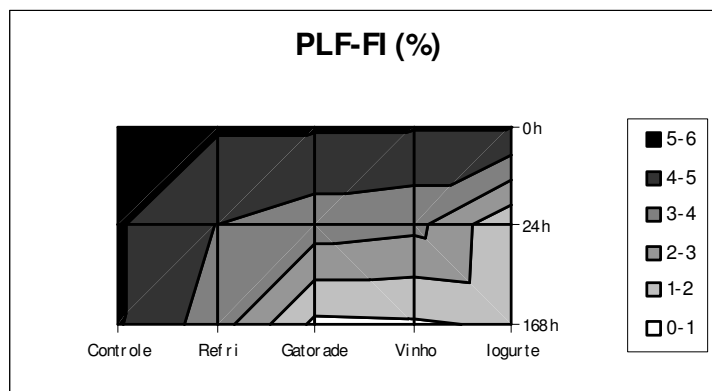


Figura 24. Mapa de superfície dos corpos-de-prova da resina Charisma imersos em bebidas, relacionado à porcentagem de polarização média.

Tabela 4. Percentagem de polarização média ( $\bar{x}$ ) da superfície de corpos-de-prova da resina Charisma em diferentes intervalos de tempo, com respectivo desvio padrão ( $S$ )

| BEBIDA       | INTERVALO DE TEMPO |     |           |     |
|--------------|--------------------|-----|-----------|-----|
|              | 24h                |     | 168h      |     |
|              | $\bar{x}$          | $S$ | $\bar{x}$ | $S$ |
| Controle     | 5,1                | 0,1 | 5,1       | 0,1 |
| Energético   | 3,5                | 0,2 | 0,8       | 0,1 |
| Iogurte      | 1,2                | 0,1 | 1,1       | 0,1 |
| Refrigerante | 4,0                | 0,2 | 3,5       | 0,2 |
| Vinho        | 3,3                | 0,1 | 0,9       | 0   |

A polarização média dos valores obtidos a partir dos corpos-de-prova imersos 24h em energético, refrigerante e vinho, teve redução do valor, sugerindo pequena interação com a superfície da resina nesse intervalo de tempo. Entretanto, após 168h de imersão, os valores dos corpos-de-prova imersos em energético e vinho diminuíram para 0,8% e 0,9%, respectivamente. Esse fato sugere que corpos-de-prova imersos em bebida energética e em

vinho, em intervalos de tempos longos (168h), proporcionaram a maior adsorção de componentes à superfície, induzindo maior polarização do que quando imerso em refrigerante. Os corpos-de-prova imersos em iogurte tiveram a diminuição significativa do valor de polarização média em 24h de imersão, com comportamento similar no intervalo de 168h.

Como discutido anteriormente, os resultados de espectroscopia Raman não mostraram alterações que pudessem ser atribuídas a reações entre os componentes das bebidas e a superfície do corpo-de-prova, sugerindo que as mudanças de polarização devem ser predominantemente devido ao processo de adsorção. Portanto, a tensão interfacial dinâmica monitorada pela polarização média apresentou mudanças significativas, sugerindo que uma fina camada de componentes das bebidas foi adsorvido à superfície da resina e detectados pela técnica de Fluorescência Induzida por Laser Polarizado. Resultados prévios com essa técnica experimental mostraram que essa técnica é muito mais sensível a pequenas modificações de superfície do que outros métodos, como a do Ângulo de Contato Estático [57].

## 5.6- Nanoindentação

Na Tabela 5 foram relacionados os valores de penetração, módulo elástico e dureza para diferentes cargas aplicadas nos corpos-de-prova da resina Charisma, mantidos em água destilada por 24h. O desvio padrão dos valores de penetração, obtidos a partir de pelo menos doze determinações, são da ordem de 10% para carga aplicada, variando de 0,24 a 8,00mN, com redução para 6% para maiores cargas aplicadas. Essas variações do desvio padrão, para cargas aplicadas dessa ordem de grandeza, estão relacionadas com a irregularidade da superfície analisada, uma vez que o aumento da carga aplicada induz maiores penetrações, produzindo menores desvios. Os desvios tornam-se percentualmente menores até o caso extremo do plano perfeitamente liso. Comportamento análogo é observado com relação à dureza da superfície do corpo-de-prova em relação à carga aplicada, com contínua redução do valor do desvio observado com o aumento da carga. Como seria de esperar, o módulo elástico apresenta valor da ordem de 12GPa para valores de carga entre 2 e 32mN.

Tabela 5. Penetração, módulo elástico e dureza em função da carga aplicada, obtidos a partir de experimentos de nanoindentação para corpos-de-prova da resina Charisma imersa em água destilada durante 24h.

| Penetração<br>(nm) | Desvio<br>padrão | Carga<br>Aplicada<br>(mN) | Desvio<br>Padrão | Módulo<br>Elástico<br>(GPa) | Desvio<br>padrão | Dureza<br>(GPa) | Desvio<br>padrão |
|--------------------|------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 127                | 34               | 0,24                      | 0                | 42                          | 42               | 0,76            | 0,53             |
| 206                | 37               | 0,49                      | 0                | 21                          | 10               | 0,56            | 0,25             |
| 310                | 36               | 0,99                      | 0,01             | 16                          | 5                | 0,50            | 0,12             |
| 453                | 40               | 1,99                      | 0,01             | 14                          | 3                | 0,47            | 0,08             |
| 659                | 63               | 4,00                      | 0,01             | 12                          | 2                | 0,46            | 0,09             |
| 944                | 90               | 8,00                      | 0,11             | 12                          | 2                | 0,46            | 0,09             |
| 1316               | 110              | 16,00                     | 0,13             | 12                          | 2                | 0,47            | 0,09             |
| 1827               | 117              | 32,00                     | 0,41             | 12                          | 1                | 0,50            | 0,07             |

Levando-se em conta a dureza como propriedade de interesse para avaliar mudanças na superfície dos corpos-de-prova da resina Charisma, após imersão nas diferentes bebidas, foram determinados os valores de dureza para cargas na faixa de 5 a 35mN, conforme relacionado na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de dureza (GPa) da resina Charisma em função do tipo de bebida e carga aplicada, em 24h e 168h de imersão.

| Bebida/<br>intervalo<br>tempo | 24h                 |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                               | Carga Aplicada (mN) |      |      |      |      |      |      |      |
|                               | 0,24                | 0,49 | 0,99 | 1,99 | 4    | 8    | 16   | 32   |
| Controle                      | 0,76                | 0,56 | 0,50 | 0,47 | 0,46 | 0,46 | 0,47 | 0,50 |
| Energético                    | 0,33                | 0,28 | 0,29 | 0,31 | 0,35 | 0,37 | 0,40 | 0,44 |
| Iogurte                       | 0,48                | 0,43 | 0,41 | 0,42 | 0,44 | 0,47 | 0,51 | 0,55 |
| Refrigerante                  | 0,34                | 0,30 | 0,30 | 0,32 | 0,35 | 0,37 | 0,39 | 0,44 |
| Vinho                         | 0,45                | 0,34 | 0,31 | 0,30 | 0,31 | 0,34 | 0,38 | 0,45 |
|                               | 168h                |      |      |      |      |      |      |      |
|                               |                     |      |      |      |      |      |      |      |
|                               |                     |      |      |      |      |      |      |      |
| Controle                      | 0,36                | 0,31 | 0,31 | 0,33 | 0,37 | 0,41 | 0,44 | 0,50 |
| Energético                    | 0,34                | 0,30 | 0,32 | 0,34 | 0,36 | 0,39 | 0,40 | 0,48 |
| Iogurte                       | 0,40                | 0,37 | 0,41 | 0,45 | 0,53 | 0,58 | 0,62 | 0,68 |
| Refrigerante                  | 0,34                | 0,30 | 0,32 | 0,36 | 0,39 | 0,42 | 0,46 | 0,50 |
| Vinho                         | 0,37                | 0,31 | 0,30 | 0,31 | 0,34 | 0,38 | 0,42 | 0,49 |

A Figura 25 mostra o gráfico dos valores de dureza em função da carga aplicada e do tempo de imersão nas diferentes bebidas. Ocorreu um decréscimo do valor da dureza para baixos valores de carga aplicada com posterior aumento da dureza com o aumento da carga aplicada, conforme ocorre com a maioria dos materiais poliméricos. Os valores da dureza superficial dos corpos-de-prova imersos em energético, refrigerante e vinho apresentaram valores da mesma ordem de grandeza e mantiveram-se inferiores ao valor médio dos corpos-de-prova imersos em água. Entretanto, os corpos de prova mantidos em iogurte apresentaram valores de dureza superiores, sugerindo modificação da superfície. Por outro lado, para 168h de imersão nas bebidas, os corpos-de-prova mantidos em bebidas do tipo energético, refrigerante e vinho mantiveram-se com mesma característica de variação e valores de dureza, comparados com o

tempo de imersão de 24h, conforme apresentado na Figura 25, porém com valores de dureza inferiores ao intervalo de tempo de 24h, para cargas aplicadas baixas. Chama atenção o fato da redução da dureza dos corpos-de-prova mantidos em água, os quais concordam com o comportamento observado para esses corpos-de-prova quando da análise da resistência flexural. O aumento da dureza para os corpos-de-prova mantidos em iogurte, pode ser atribuído à deposição de sais de cálcio, que estão presentes no leite e bebidas derivadas deste, como é descrito na literatura em experimentos com a estrutura dental [58, 59].

A dureza da superfície dos corpos de prova da resina Z250 e Supreme, cujas características morfológicas foram semelhantes nas micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, apresentaram comportamento análogo ao da resina Charisma, conforme ilustrado na Figura 26 e 27. Entretanto, os diferentes valores de dureza da superfície relacionados aos corpos-de-prova imersos em vinho, energético, iogurte e refrigerante devem estar relacionados com a composição dos constituintes da fase orgânica, independente do tamanho das partículas inorgânicas. Esses resultados sugerem que as resinas estudadas, após o processo de cura e mantidas em meios que simulam as condições drásticas de dieta, modificaram características de superfície [60]. Esse fato foi avaliado mediante a dureza da superfície em escala nano, o qual pode estar relacionada com a adsorção de constituintes das bebidas ou mesmo difusão de solvente no interior do corpo-de-prova.

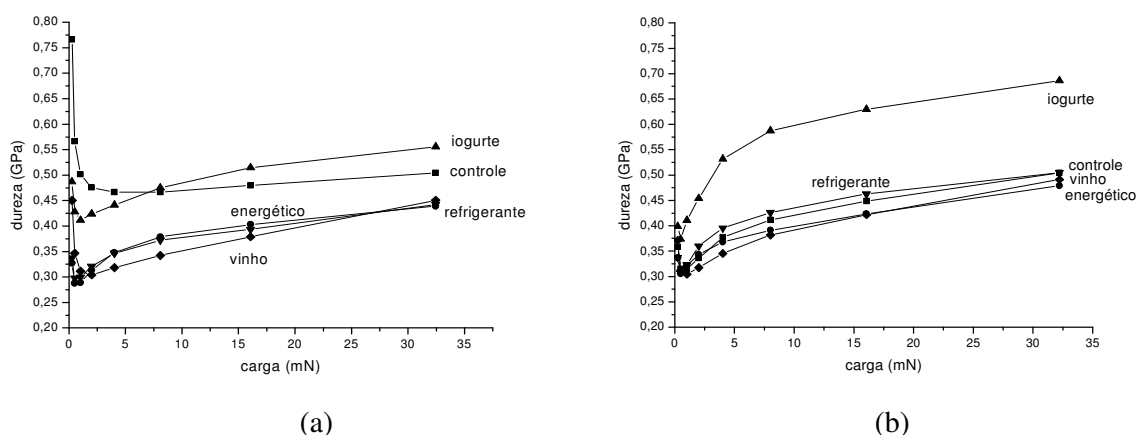


Figura 25. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Charisma imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h.



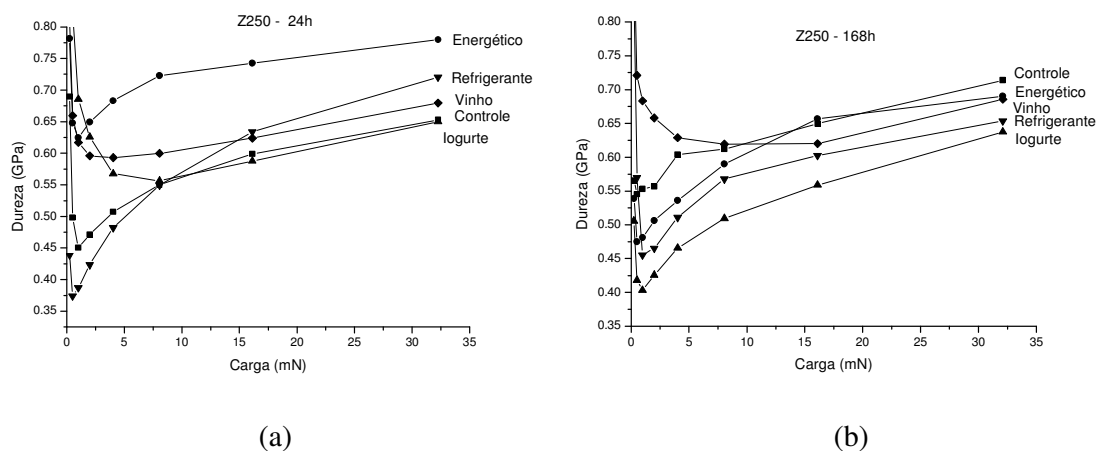


Figura 26. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Z250 imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h.

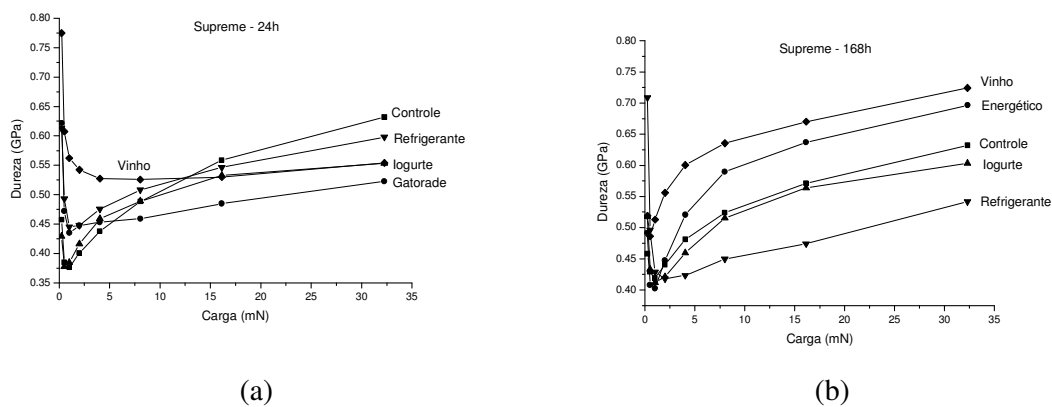


Figura 27. Dureza em função da carga aplicada da superfície dos corpos-de-prova de resina Supreme imersos em bebidas por (a) 24h e (b) 168h.

### 5.6.1-Influência das bebidas sobre a estrutura dental:

A Figura 28 apresenta o gráfico de dureza em função da carga aplicada para o esmalte. Os dados coletados tiveram objetivo de avaliar e comparar essa propriedade da superfície da estrutura dental com as resinas estudadas. A dureza do esmalte, igual a 4GPa, é independente da carga aplicada, sendo aproximadamente 8 vezes maior do que o valor correspondente à superfície dos corpos-de-prova das resinas. Depois de imerso, durante uma semana em bebidas, os valores da dureza superficial mantiveram-se independentes da carga aplicada e com valores da mesma ordem de grandeza para os corpos-de-prova das resinas imersos em refrigerante, vinho e energético. Entretanto, os corpos-de-prova imersos em iogurte, os valores de dureza diminuíram 10 % comparados com o esmalte do grupo controle, mantido em água destilada. Comportamento semelhante foi observado para as amostras de dentina (Figura 29), em que as possíveis interações entre os componentes das bebidas e a dentina reduzem consideravelmente a dureza da superfície. A Tabela 7 apresenta os valores de dureza e módulo elástico para a superfície da estrutura dental e resinas sob carga de 1mN, sendo a dureza do esmalte e dentina de 3,85GPa e 0,54GPa, respectivamente. Esses valores podem ser atribuídos à característica dúctil da dentina em contraste à característica frágil do esmalte.

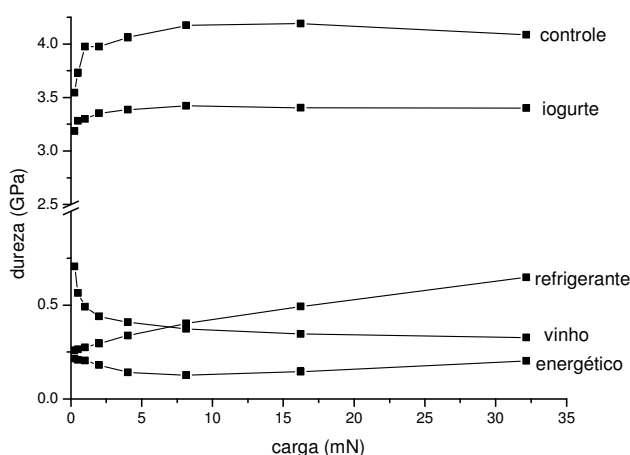


Figura 28. Dureza do esmalte em função da carga aplicada após imersão de 168h em diferentes bebidas.

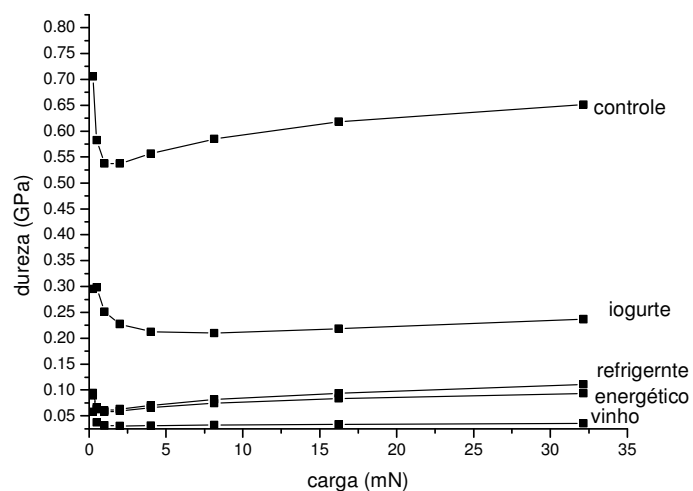


Figura 29. Dureza da dentina em função da carga aplicada após imersão de 168h em diferentes bebidas.

Tabela 7. Dureza do esmalte, dentina e resina sob carga de 1mN

| material | Dureza (GPa) | SD   | Módulo elástico (GPa) | SD   |
|----------|--------------|------|-----------------------|------|
| esmalte  | 3,85 a       | 0,75 | 91,74 a               | 7,71 |
| dentina  | 0,54 b       | 0,05 | 21,93 b               | 1,98 |
| Charisma | 0,50 b       | 0,07 | 12,16 c               | 0,99 |
| Durafill | 0,58 b       | 0,07 | 15,80 c               | 1,05 |
| Supreme  | 0,63 b       | 0,09 | 14,79 c               | 1,58 |
| Z250     | 0,65 b       | 0,10 | 16,20 c               | 1,83 |

\* Letras diferentes na mesma coluna indicam dissimilaridade entre os grupos ( $P < 0,05$ )

### 5.6.2- Efeito da rugosidade

Para cada determinação do valor médio da dureza realizou-se no mínimo doze medidas em cada corpo de prova; para isso, observou-se elevados valores do desvio padrão (SD) para todos os valores de carga aplicada, conforme relacionado na Tabela 5. Segundo o comentado anteriormente, o valor do desvio decresce com a diminuição da intensidade de rugosidade, ou seja, quanto mais plana for a superfície menor o desvio observado. Portanto, a partir de um gráfico da penetração e do desvio padrão em função do inverso da carga, Figura 30, pôde-se estimar a pico de rugosidade ( $R_p$ ) após extrapolar as duas curvas, conforme descrito nos materiais e métodos deste trabalho. A partir da extrapolação dessas curvas para as diferentes condições estudadas, obtiveram-se os correspondentes picos de rugosidade, relacionados na Tabela 8. Esse tratamento estatístico permitiu avaliar que todas as superfícies dos corpos de prova imersos em água ou demais bebidas estudadas apresentaram a mesma faixa de picos de rugosidade, os quais estão relacionados com as características de obtenção do corpo-de-prova, corroborando com o fato de que a adsorção de componentes sobre a superfície do corpo-de-prova é delgada, não influenciando as características morfológicas da superfície.

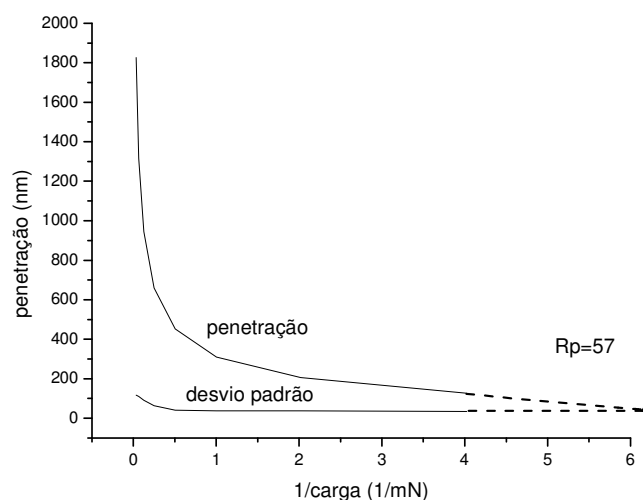


Figura 30. Penetração e desvio padrão relacionado à carga aplicada dos corpos-de-prova do grupo controle da resina Charisma.

Tabela 8. Pico de rugosidade (Rp) para corpos-de-prova de resina Charisma e Supreme

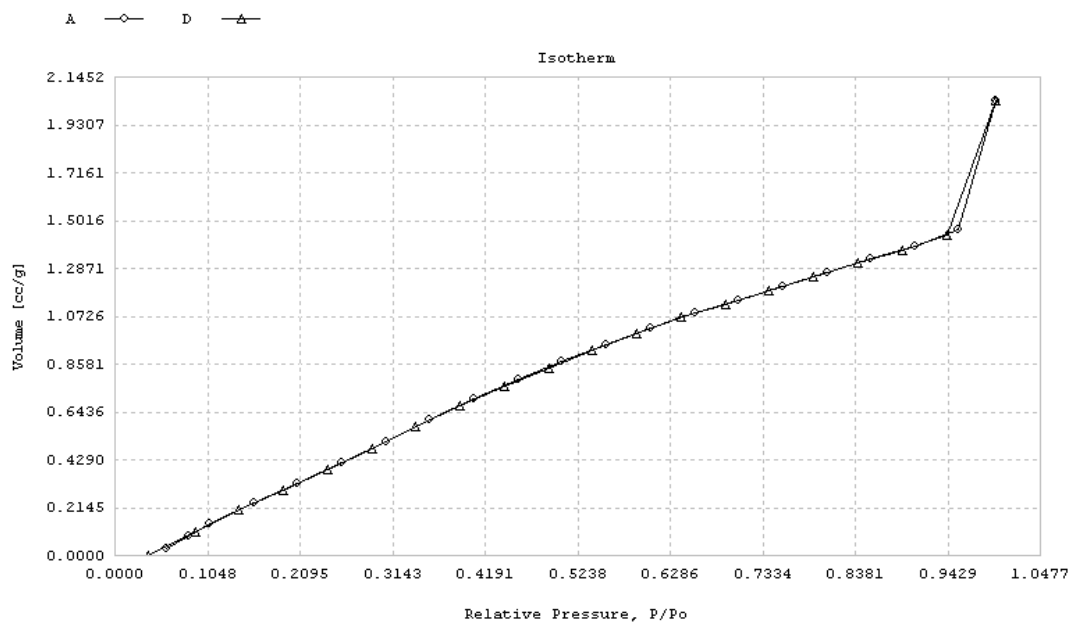
| Resina/<br>intervalo de<br>tempo | Pico de rugosidade (nm) |            |         |              |       |
|----------------------------------|-------------------------|------------|---------|--------------|-------|
| Charisma                         | controle                | energético | iogurte | refrigerante | vinho |
| 24 h                             | 57                      | 58         | 64      | 62           | 129   |
| 168 h                            | 38                      | 34         | 38      | 48           | 123   |
| Supreme                          |                         |            |         |              |       |
| 24 h                             | 55                      | 33         | 61      | 68           | 55    |
| 168 h                            | 46                      | 60         | 60      | 45           | 42    |

### 5.7- Porosidade

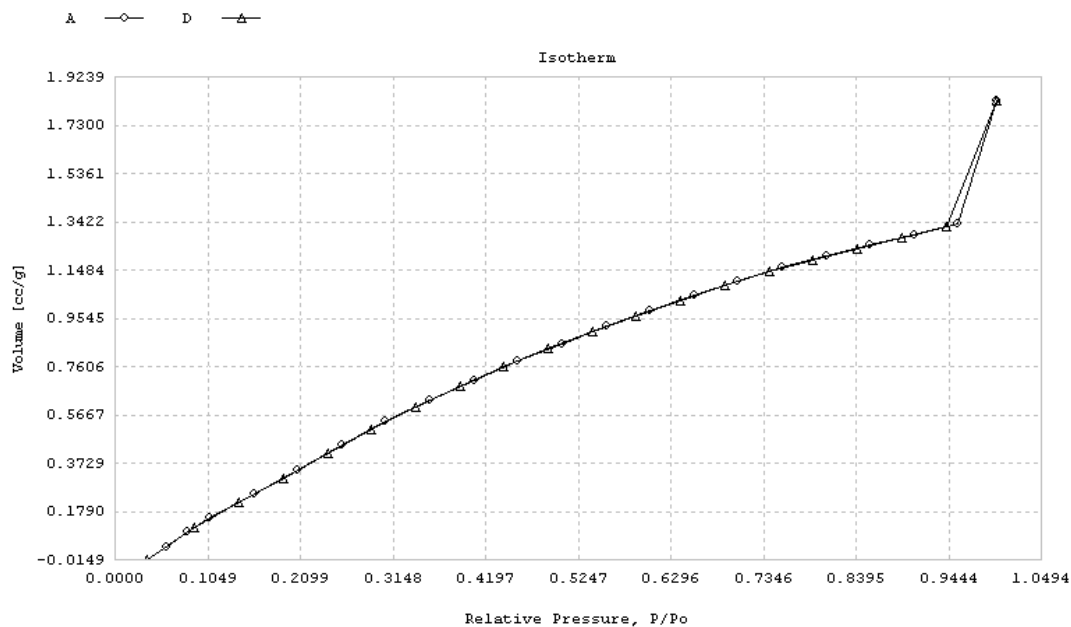
As curvas de adsorção e desorção de volume de gás nitrogênio em função da pressão relativa foram coincidentes para corpos-de-prova da resina Charisma imersas em refrigerante durante 24h e 168h, conforme apresentado na Figura 31. Os mesoporos calculados pelo tratamento matemático BJH foram da mesma ordem de magnitude, de 15 a 100 Å (0,0015 a 0,01µm). Porém, a intensidade de distribuição dos poros na superfície dos corpos-de-prova aumentou com o tempo de imersão em diferentes bebidas, de  $0,7 \times 10^{-4}$  e  $1,4 \times 10^{-4}$  (cm<sup>3</sup>.g/ Å) em 24h e 168h, respectivamente, para poros com dimensões da ordem de 25 Å, como apresentado na Figura 32. A variação do tamanho e da intensidade dos poros nos corpos-de-prova da resina Supreme teve comportamento análogo, Figura 33.

Os corpos-de-prova das resinas mantidas em iogurte apresentaram curvas de adsorção/desorção em função da pressão com valores negativos. Erro esse devido aos pequenos tamanhos de poros, os quais se encontram fora da sensibilidade de detecção do equipamento.

Para todas as condições avaliadas, não houve mudanças efetivas no tamanho médio de poros nessa faixa de dimensões avaliadas, porém ocorreu o aumento da intensidade de distribuição dos poros, relacionado com mudança da estrutura do corpo-de-prova nessa escala de medida.



(a)



(b)

Figura 31. Curvas de adsorção e desorção de nitrogênio para os corpos-de-prova de resina Charisma imersas: (a) 24h e (b) 168h em refrigerante.

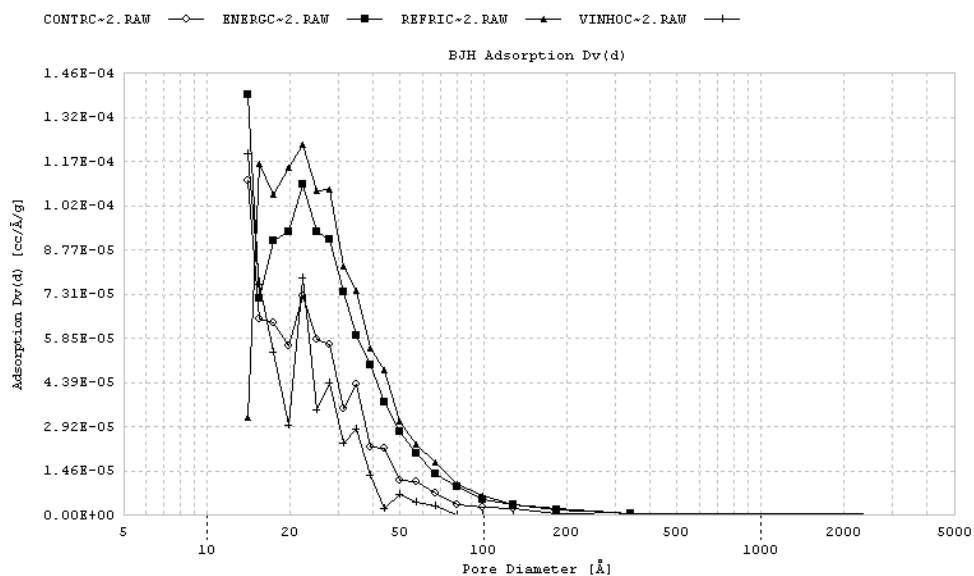


Figura 32. Gráfico da distribuição do volume de gás adsorvido em função do diâmetro de poros para a resina Charisma imersa em bebidas por 168h, calculada pelo método BJH adsorção.

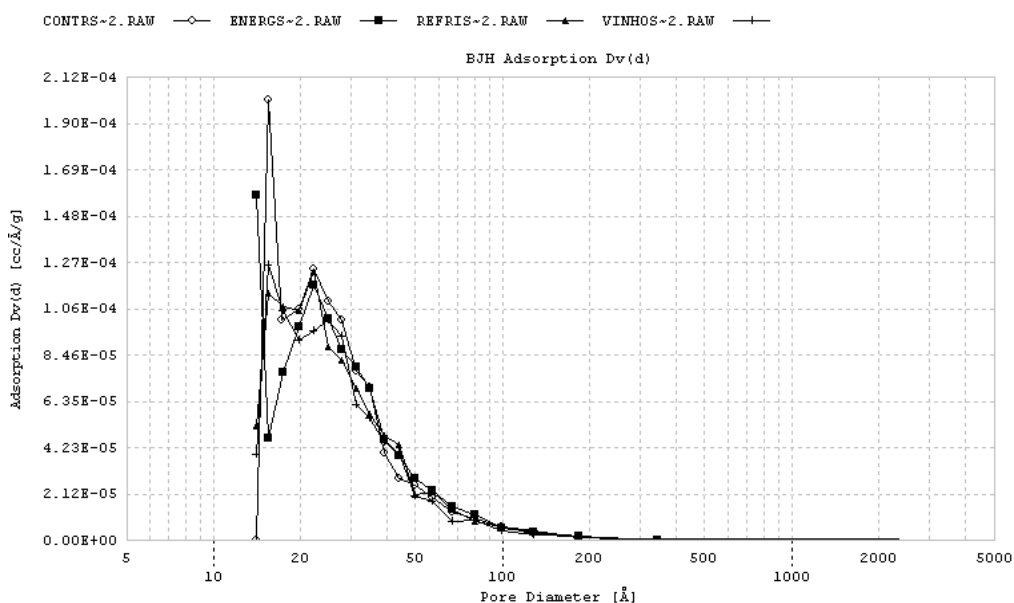


Figura 33. Gráfico da distribuição do volume de gás adsorvido em função do diâmetro de poros para a resina Supreme imersa em bebidas por 168h, calculada pelo método BJH adsorção.

## 5.8- Colorimetria

É extremamente difícil medir o quanto à aparência dos materiais restauradores mimetizam os dentes naturais. Em casos ideais, os compósitos à base de resina mostram a mesma refletância, translucência e transparência da estrutura do dente. Os corpos-de-prova foram estocados 24h e 168h em bebidas e água destilada a 37°C para simular o ambiente bucal e foram acompanhados os parâmetros de cor por 1 e 6 meses. Um conjunto de corpos-de-prova foi mantido em água destilada a 37°C no escuro (A/E) e outro conjunto mantido a seco sob condições de luz e temperatura ambiente (S/C), durante seis meses.

A figura 34 apresenta graficamente o parâmetro de cor  $L^*$  para as resinas compostas avaliadas - Charisma, Durafill, Supreme, Z250 – cujos valores da faixa de variação desses parâmetros estão representados na legenda. O parâmetro  $L^*$  mede a luminosidade do objeto, podendo ser de zero a 100. O valor zero denota absorção de todos os comprimentos de onda do espectro, sendo totalmente preto e o valor 100 expressa a completa reflexão do feixe de luz. As resinas avaliadas apresentaram a mesma faixa de variação do parâmetro de cor  $L^*$  para os intervalos de tempo estudados, modificando-o para o grupo de corpos-de-prova imersos em vinho. Os corpos de prova imersos em energético e refrigerante tiveram alterações do parâmetro de cor  $L^*$  em relação às resinas estudadas, porém em diferentes intervalos de tempo. Para as resinas Charisma e Durafill, essa alteração ocorreu no intervalo de 24h e 168h de imersão e para as resinas Z250 e Supreme a alteração só ocorreu após o tempo de seis meses de armazenamento dos corpos de prova, especialmente quando mantidos sob luz ambiente.



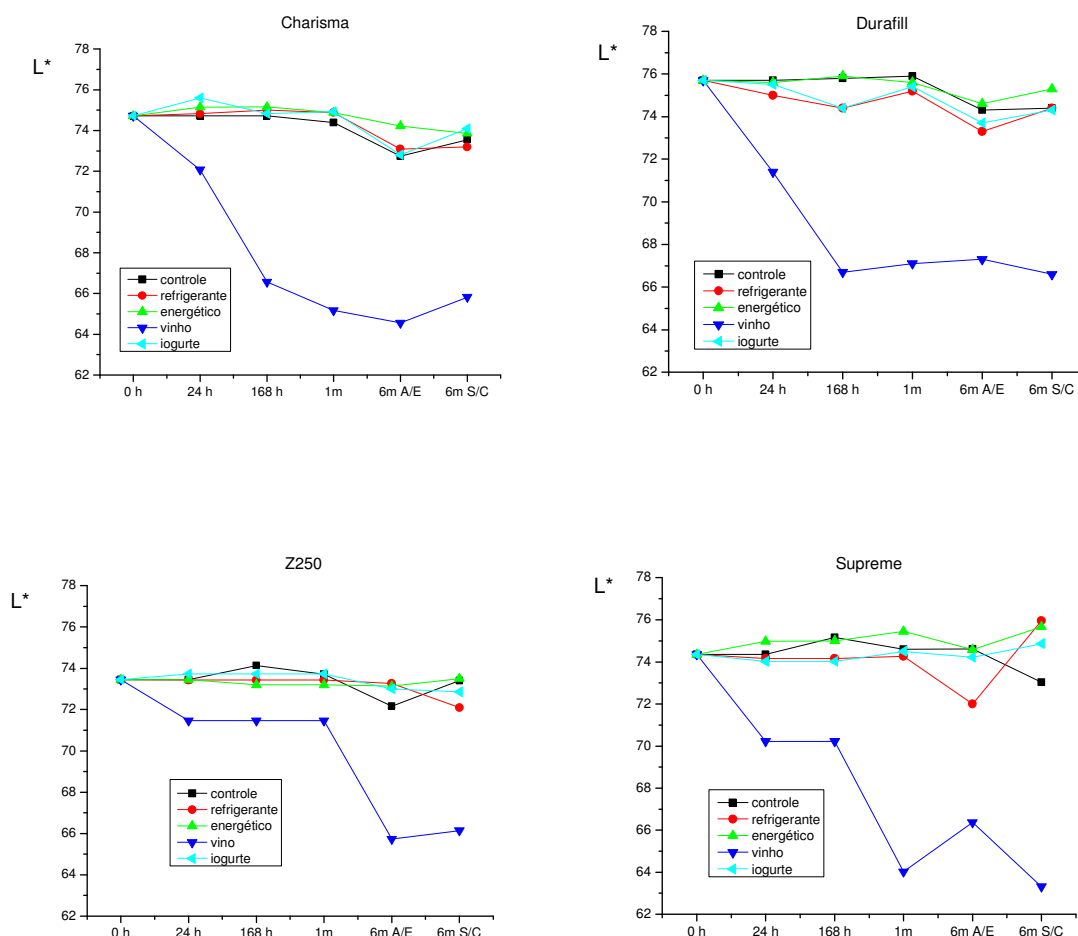


Figura 34. Parâmetros de cor  $L^*$  para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo

A Figura 35 apresenta o parâmetro de cor  $a^*$  em relação os corpos-de-prova de resinas imersos em bebidas. O parâmetro  $a^*$  mede a cromaticidade do material que evolui da cor vermelha à cor verde. Os valores positivos de  $a^*$  ocorrem quando a cor se aproxima do vermelho e negativos quando próximos do verde. Nos corpos-de-prova imersos em vinho, pode-se observar a modificação do parâmetro  $a^*$  para valores mais altos comparados com os corpos-de-prova imersos em outras bebidas. Nos corpos-de-prova imersos em iogurte esses valores tendem a ser negativo. As modificações desse parâmetro são mais intensas quando os corpos-de-prova são armazenados seis meses sob luz ambiente, comparados àqueles mantidos no escuro.

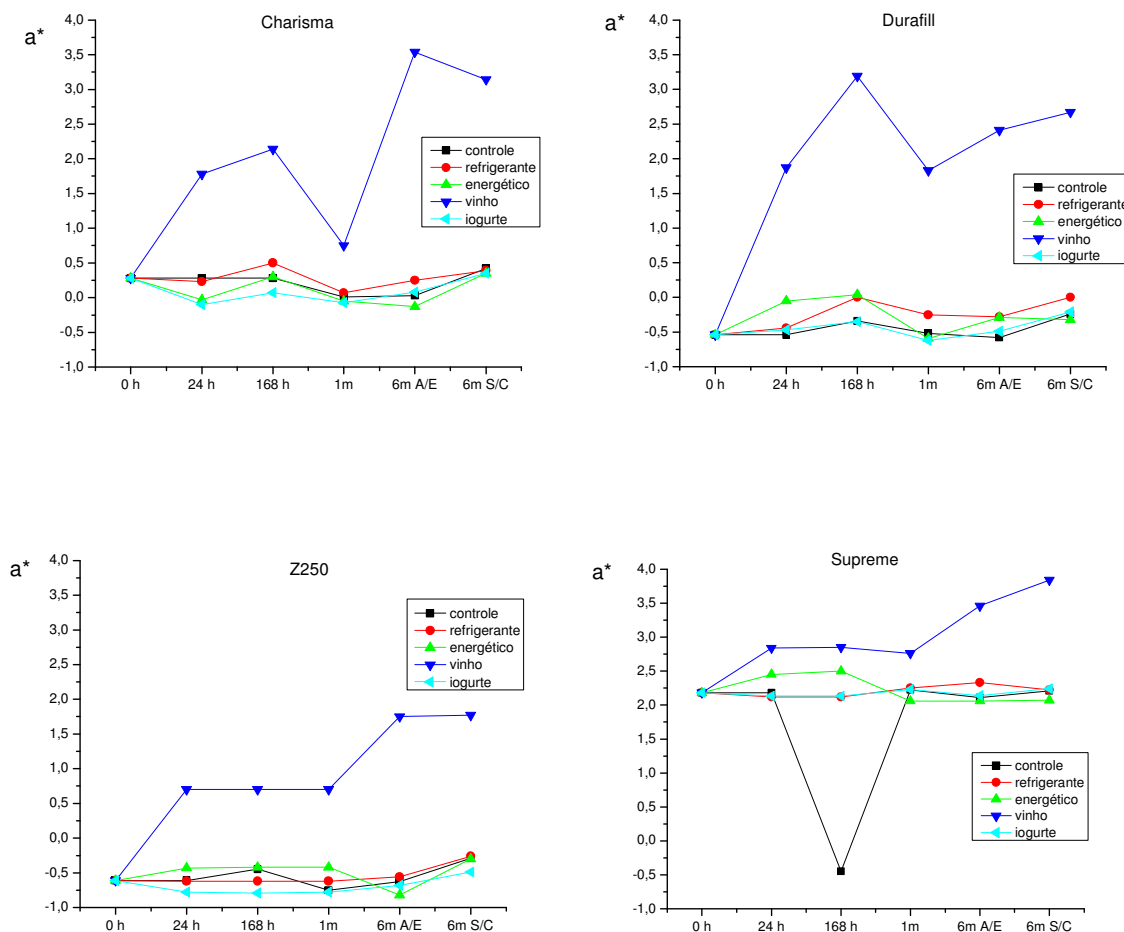


Figura 35. Parâmetros de cor  $a^*$  para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo

A Figura 36 apresenta o parâmetro  $b^*$ , que mede a cromaticidade do material que progride do amarelo ao azul. Os valores positivos de  $b^*$  são representados pela proximidade da cor amarela e os negativos quando aproximadas do azul. As coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  se aproximam do zero para cores neutras, como branco e cinza. Os corpos-de-prova de resina Charisma tiveram modificação do parâmetro de cor  $b^*$ , após 24h de imersão em refrigerante e vinho. Já, a resina Durafill, pouco modificou o parâmetro  $b^*$  quando imersa em bebidas. A resina Z250 teve a alteração do parâmetro de cor  $b^*$  após ser imersa em vinho e armazenada por seis meses. Entretanto, a resina Supreme modificou esse parâmetro de cor a partir de 24h de imersão no

vinho, aumentando esses valores em intervalos de tempo superiores. Todas as resinas avaliadas apresentaram modificação do parâmetro  $b^*$  quando armazenadas por seis meses sob ação da luz.

A despeito de a bebida energética de frutas cítricas ter a coloração alaranjada, ela pouco modificou os parâmetros de cor das resinas, provavelmente porque os seus componentes não foram adsorvidos à superfície do corpo-de-prova.

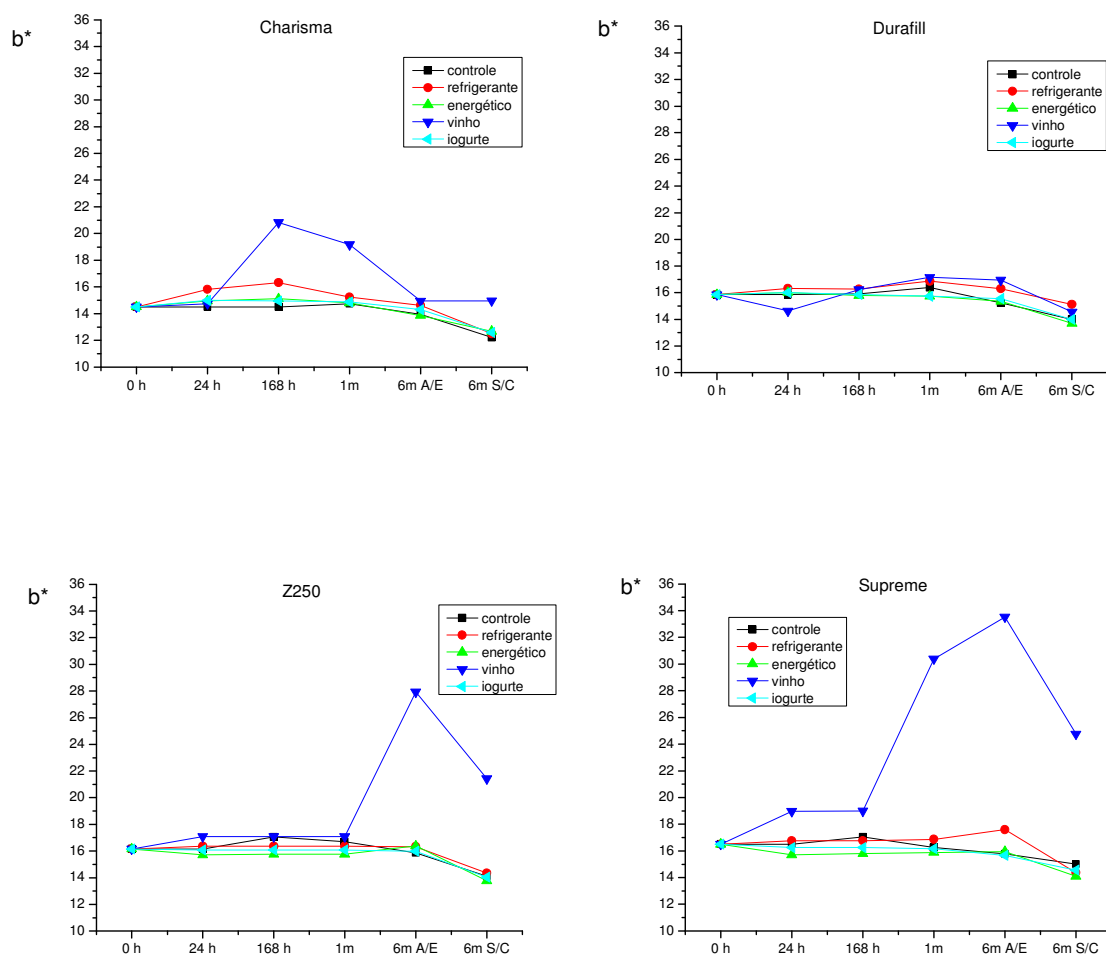


Figura 36. Parâmetros de cor  $b^*$  para as resinas Charisma, Durafill, Supreme e Z250, mantidas em bebidas e grupo controle, em diferentes intervalos de tempo

A Tabela 9 mostra os parâmetros de cor para os corpos-de-prova de resina Charisma antes e após a imersão em diferentes bebidas por 24h e 168h. Mudanças significativas nos parâmetros de cor foram observadas. Para a resina imersa em vinho, por exemplo, o parâmetro  $a^*$  modificou de 0,28 para 1,78 e 2,14, após 24h e 168h, respectivamente.

Tabela 9. Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) para a resina Charisma estocada em água destilada e bebidas

| Parâmetros de cor | Tempo imersão (h) | controle | refrigerante | bebida energética | vinho | iogurte |
|-------------------|-------------------|----------|--------------|-------------------|-------|---------|
| $L^*$             | 0                 | 74.7     |              |                   |       |         |
|                   | 24                | 74.7     | 74.8         | 75.2              | 72.1  | 75.6    |
|                   | 168               | 74.7     | 75.0         | 75.2              | 66.6  | 74.8    |
| $a^*$             | 0                 | 0.28     |              |                   |       |         |
|                   | 24                | 0.28     | 0.23         | -0.03             | 1.78  | -0.10   |
|                   | 168               | 0.28     | 0.50         | 0.3               | 2.14  | 0.07    |
| $b^*$             | 0                 | 14.5     |              |                   |       |         |
|                   | 24                | 14.5     | 15.8         | 15.0              | 14.8  | 15.0    |
|                   | 168               | 14.5     | 16.3         | 15.1              | 20.8  | 15.0    |

Ao aplicar a equação 3, os valores de variação de cor  $\Delta E^*$  foram calculados, como mostra a Tabela 10, para as resinas pesquisadas, os quais o desvio padrão e a similaridade entre os grupos foram avaliados com auxílio da análise estatística de variância (ANOVA) e Teste Post Hoc Scheffè. Os valores de  $\Delta E^*$  obtidos para os corpos-de-prova imersos em vinho por 24h e 168h (equação 3) diferem significativamente dos resultados obtidos para as outras bebidas. Em seguida, o refrigerante e o iogurte mostraram também variação de cor, porém menos acentuado comparado aos corpos-de-prova mantidos em vinho, como apresentado anteriormente. A resina Supreme foi a que apresentou maior alteração de cor comparada às outras resinas, no intervalo de tempo estudado.

$$\Delta E^* = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$$

Equação 3

Tabela 10. Alteração de cor ( $\Delta E^*$ ) para as resinas estocadas em água destilada e bebidas em função do intervalo de tempo de 24 e 168 h.

| ( $\Delta E^*$ )       | CHARISMA |              |             |              |             |
|------------------------|----------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Intervalo de tempo (h) | controle | refrigerante | energético  | vinho        | iogurte     |
| 24                     | 0 (0) a  | 1,6 (0,1) b  | 0,8 (0,2) a | 4 (0,1) c    | 1 (0,2) b   |
| 168                    | 0 (0) a  | 1,4 (0,3) b  | 0,6 (0,3) a | 10,6 (0,5) c | 1,4 (0,9) b |
|                        | DURAFILL |              |             |              |             |
| 24                     | 0 (0) a  | 0,8 (1,2) a  | 0,8 (0) a   | 5 (1) c      | 0,5 (0,2) a |
| 168                    | 0 (0) a  | 1,7 (1,1) b  | 1 (0,2) b   | 9,9 (1,5) c  | 1,1 (0,4) b |
|                        | SUPREME  |              |             |              |             |
| 24                     | 0 (0) a  | 2,5 (2,8) b  | 2,7 (2,8) b | 3,2 (0,6) b  | 3,5 (2,7) c |
| 168                    | 0 (0) a  | 2,5 (2,8) b  | 3,5 (2,7) c | 3,2 (0,6) b  | 2,7 (2,8) b |
|                        | Z250     |              |             |              |             |
| 24                     | 0 (0) a  | 1,8 (0,7) b  | 1,3 (0,4) b | 4 (0,8) c    | 1,4 (0,7) b |
| 168                    | 0 (0) a  | 1,8 (0,6) c  | 1,5 (0,6) b | 4 (0,8) c    | 1,4 (0,7) b |

\* Desvio Padrão está entre parênteses

\*\* Letras diferentes na mesma linha indicam dissimilaridade entre os grupos ( $P < 0,05$ )

Os corpos-de-prova imersos em vinho foram os que apresentaram maior variação de cor em relação ao grupo controle, indicando um maior efeito pigmentante desta bebida, devido à presença de pigmentos do tipo antocianinas na sua composição.

Não obstante as resinas compostas dentais serem amplamente usadas como materiais de preenchimento, uma desvantagem desse material é a incompleta polimerização. Isto pode ser

detectado por vários métodos, incluindo a medida do grau de conversão (DC). Polimerização incompleta resulta em monômeros não reagidos, que desprendem do material em um ambiente úmido ou reagem com outros componentes do meio [54]. Problemas associados com a polimerização inadequada incluem propriedades físicas precárias, aumento da solubilidade no ambiente bucal, aumento da microinfiltração e conseqüente alteração de cor.

A natureza hidrofílica do polímero é em grande parte em função da estrutura química dos monômeros e suas ligações após o processo de cura. A estrutura dos polímeros usados nos compósitos dentais revela a presença do grupo éster, que é hidroliticamente susceptível [55].

As modificações de cor que ocorreram neste estudo, podem estar relacionadas à adsorção de componentes das bebidas na superfície da resina. Esse comportamento hidrofílico da matriz polimérica facilita a penetração dos componentes das bebidas no interior dos compósitos. Inicialmente, a presença de água intumescce o polímero e promove deslizamento da rede e redução da força friccional entre as cadeias poliméricas [61]. Após o processo de relaxação, os monômeros não reagidos se difundem para o meio com uma taxa que é controlada pela capacidade de difusão e o relaxamento do polímero. Redes poliméricas mais hidrofílicas, que têm maior capacidade de relaxação, permitem mais rápida difusão de monômeros não reagidos através dos nano-espaços vazios do material, apresentando uma diminuição da massa dentro de um curto intervalo de tempo de imersão em água. Esse é um mecanismo dependente do grau de conversão e da quantidade de moléculas pendentes existentes dentro da rede polimérica [62-64].

O manchamento das resinas compostas está relacionado ao tipo de polimerização, partículas de preenchimento e tipo de agente de manchamento. As considerações relativas a esses aspectos estão relacionadas a seguir. Descolorações podem ser avaliadas com vários instrumentos e métodos, desde instrumentos que medem a interpretação subjetiva da comparação visual da cor, espectrofotômetros e colorímetros usados para medir modificações de cor em materiais dentários. O sistema CIE - Lab para medir a cromaticidade é muito utilizado, pois serve para determinação de pequenas diferenças de cor [65-67].

Fatores extrínsecos da descoloração incluem manchamentos pela adsorção ou absorção de corantes como resultado da contaminação por fontes exógenas. Os fatores extrínsecos são conhecidos por causar manchamento dos tecidos bucais e restaurações, especialmente em combinação com fatores dietéticos, dentro desses, café, chá e nicotina têm sido descritos [68]. Em estudos prévios, vinho tinto, chá, café, enxaguatórios bucais, são usados como agentes de manchamento, para avaliar a estabilidade de materiais compósitos, sendo que o vinho tinto causa a mais severa descoloração [69, 70].

Baseado nas mudanças de cor ( $\Delta E$ ) é possível comparar os valores antes e após a imersão em bebidas. A habilidade do olho humano de observar diferenças de cor difere de indivíduo para indivíduo, dependendo das características do olho e da habilidade do operador. Por conta disso, foram criados três diferentes intervalos para distinguir diferenças de cor. Valores de  $\Delta E < 1$  são classificados como não reconhecidos pelo olho humano. Por outro lado, valores de  $1 < \Delta E < 3,3$  são considerados notáveis por operadores treinados, mas clinicamente aceitáveis, enquanto valores de  $\Delta E > 3,3$  são considerados notáveis também por pessoas não treinadas e por essa razão clinicamente não aceitáveis [68, 71, 72]. Valores de  $\Delta E$  da resina Charisma fotoativada foram significativamente maiores após a imersão em vinho tinto ( $\Delta E > 3,3$ ), sendo assim considerados clinicamente não aceitáveis.

Para os corpos-de-prova imersos em iogurte e refrigerante, os valores de  $\Delta E$  foram considerados notáveis por operadores treinados, mas clinicamente aceitáveis ( $1 < \Delta E < 3,3$ ). Para os corpos-de-prova imersos em energético os valores de  $\Delta E$  foram considerados não notáveis pelo olho humano ( $\Delta E < 1$ ). Corantes de partículas finas podem ser depositadas nas fissuras do material fotoativado. Partículas de preenchimento grandes, amplamente expostas à superfície, irão produzir amplos valores de rugosidade de superfície e facilitar a alteração de cor do material [73]. Então, a intensidade da alteração de cor depende: (i) da composição do material, (ii) das condições e (iii) do tempo de armazenamento.

Os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  modificaram significativamente para os corpos-de-prova da resina Supreme imersos em vinho ou iogurte por 24h ou 168h, comparado com as outras resinas. Avaliou-se também o efeito da aplicação de um selante de superfície à base de metacrilato em corpos-de-prova de resina que apresentaram maiores alterações de cor, com objetivo de melhorar a lisura e proteger a superfície da mesma. A figura 37 apresenta os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para a resina composta Supreme antes e após a utilização de um selante sobre a superfície da resina, acompanhado até o período de 168h de imersão. Os resultados apresentados nessa figura mostram que os parâmetros de cor permaneceram similares nos corpos-de-prova de resina Supreme imersos em vinho por 168h, mesmo após a aplicação de selante para proteção de superfície. Com base nesses resultados, não é indicado o uso desse selante, disponível comercialmente, sobre restaurações de resina composta, quando o objetivo for minimizar a alteração de cor do material restaurador.

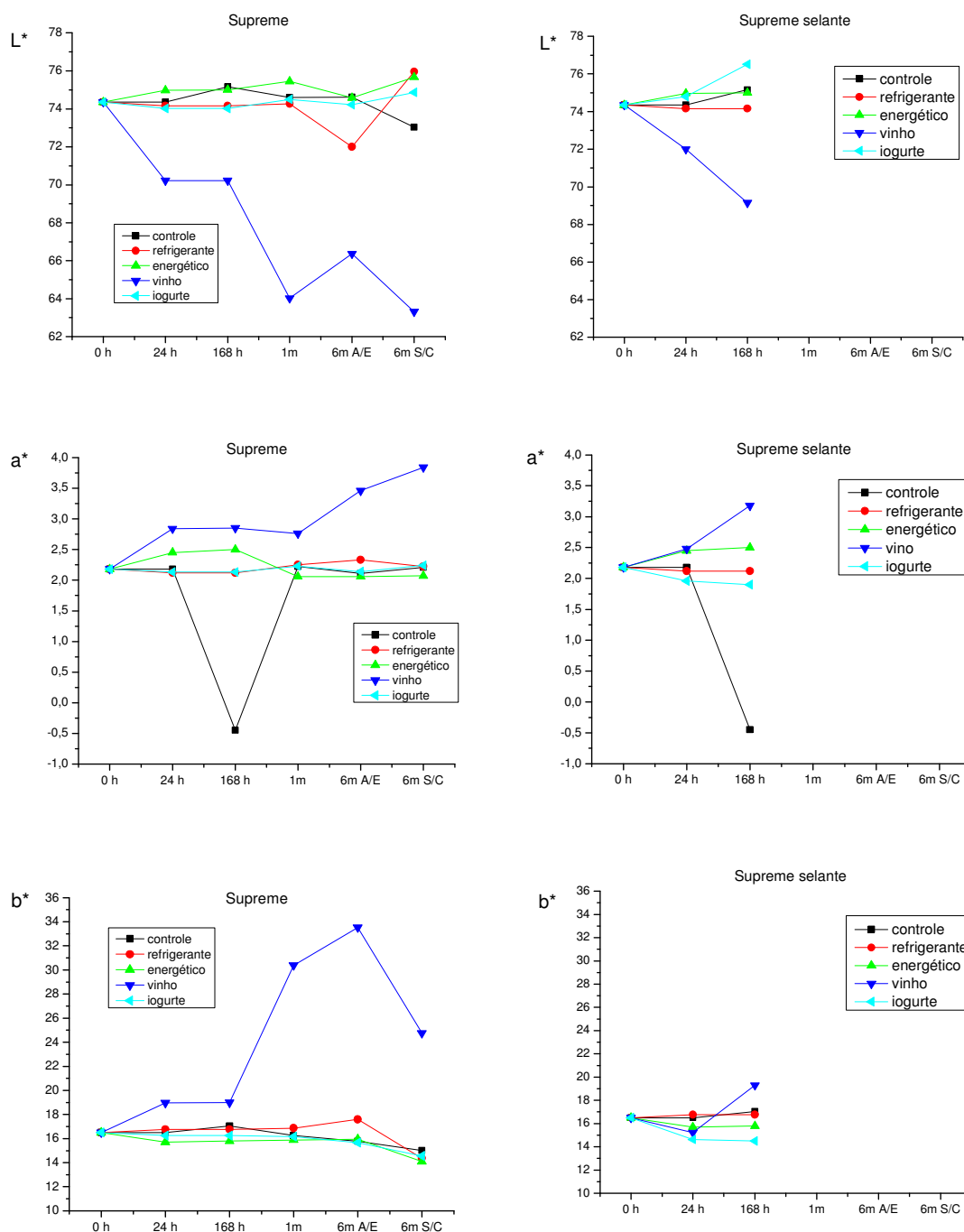


Figura 37. Parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) para a resina Supreme mantida em bebidas e após a utilização de selante de proteção de superfície.



Os espectros Raman mostraram que as modificações na razão da intensidade das bandas correspondente ao estiramento C=C do grupamento metacrilato e anel aromático, nos corpos-de-prova depois de imersos em bebidas, sugerem que não ocorreu reação química entre bebida e componentes da resina. Entretanto, modificações nas propriedades de cor ocorreram devido à adsorção de componentes da bebida sobre a superfície da resina e também decorrente do comportamento hidrofílico da matriz polimérica, que contribuiu para penetração de componentes da bebida no interior do compósito.

Depois de realizada uma profilaxia profissional com uma taça de borracha por 1 min., na parte central da superfície do corpo-de-prova de resina, imerso em vinho por 168h (Figura 38-1a), observou-se que foi removido o componente depositado, de modo que a resina adquiriu novamente uma coloração clara aceitável pelo olho humano, muito próxima a do corpo-de-prova do grupo controle (Figura 38a). No entanto, nos corpos-de-prova imersos por 168h em vinho e armazenados por seis meses em ambiente seco e condições de luminosidade (Figura 38b), a alteração de cor foi visualmente maior sem recuperação à coloração original após realização da limpeza da superfície (Figura 38-1b). Sugere-se para trabalhos futuros, métodos complementares, como escovação monitorada e colorimetria dos corpos-de-prova de resina imersos nas bebidas em diferentes intervalos de tempo e diferentes períodos de armazenagem.

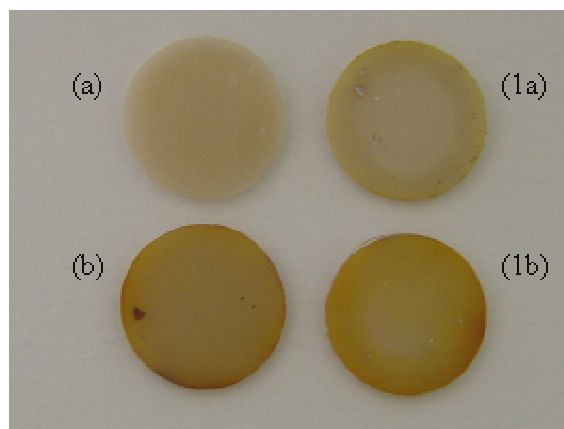


Figura 38. Corpo-de-prova de resina Charisma imerso em vinho: (a) por 168h, (b) armazenado 6 meses em ambiente seco e sob luz ambiente e (1a e 1b) após profilaxia profissional na região central.

## 6- CONCLUSÃO

O percentual de conteúdo inorgânico, determinado através de análise termogravimétrica, foi em torno de 80% para as resinas híbridas e resina Supreme e 56% para a resina de micropartículas Durafill.

A resistência flexural das resinas curadas com fonte de luz convencional halógena teve valores estatisticamente semelhantes aos dos corpos-de-prova curados com diodos emissores de luz.

O modo de aumento exponencial da intensidade de luz (hamp), presente no Diodo Emissor de Luz, não mostrou diferença estatisticamente significativa na resistência flexural das resinas curadas com LED no modo convencional de intensidade única e constante.

A partir dos dados de espectroscopia Raman, pôde ser determinado que o grau de conversão foi de 70% na superfície e na parte central dos corpos-de-prova, indicando a eficiência do LED como fotoativador. Não houve reação química entre os componentes das bebidas e da resina, indicando que as mudanças nos parâmetros de cor ocorreram devido à adsorção e/ou absorção de componentes da bebida à superfície dos corpos-de-prova.

O método de fluorescência induzida por laser polarizado mostrou adsorção de componentes na superfície dos corpos-de-prova de resina Charisma, por meio de mudanças no fluxo líquido. Entretanto, os componentes dessa fina camada não reagiram com a resina, como foi avaliado nos resultados de espectroscopia Raman.

O tamanho dos poros na superfície dos corpos-de-prova de resina foi da ordem de 100 Angströms e, após a imersão dos mesmos em bebidas, não houve influência na dureza do material.

O efeito das bebidas na propriedade de nanoindentação do esmalte foi proporcionalmente maior do que na resina.

A variação de cor  $\Delta E$  para as resinas fotoativadas foi significativamente maior após a imersão das mesmas no vinho tinto, durante 24h e 168h ( $\Delta E > 3,3$ ). Para os corpos-de-prova imersos em iogurte e refrigerante os valores de  $\Delta E$  foram considerados observáveis somente por operadores treinados, contudo consideradas clinicamente aceitáveis ( $1 < \Delta E < 3,3$ ). Para as resinas compostas imersas em bebida energética, os valores de  $\Delta E$  não foram perceptíveis pelo olho humano. ( $\Delta E < 1$ ). A resina Supreme foi a que apresentou maior alteração de cor comparada às resinas Charisma, Durafill e Z250, no intervalo de tempo estudado.

O selante Fill Glaze não demonstrou eficiência na proteção da superfície dos corpos-de-prova de resina composta Supreme, em função do tempo, quanto ao parâmetro de alteração de cor.

Irregularidades de superfície e falta de homogeneidade do material, aspectos característicos da resina composta, influenciaram as medidas de nanoindentação. Isso pode ser percebido pelos valores do desvio padrão obtido.

A presença de componentes das bebidas, adsorvidos à superfície da resina, que não foram removidos com a lavagem dos corpos-de-prova em água corrente, foi detectado por métodos experimentais.

Os corpos-de-prova imersos por 168h em bebidas e, em seguida, submetidos à profilaxia profissional mostraram que a resina adquiriu novamente uma coloração clara aceitável pelo olho humano, muito próximo aos corpos-de-prova do grupo controle. Entretanto, nos corpos-de-prova imersos por 168h em vinho e armazenados por seis meses em ambiente seco e condições de luminosidade observou-se maior alteração de cor sem recuperação à coloração original após a profilaxia profissional.

## 7- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. BARATIERI, L.N., *Resinas Compostas, Unidades Fotoativadas de Luz Visível Fotopolimerizadores*, in *Estética: Restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados*, Santos, Editor. 1995: São Paulo. p. 75 - 113, 114 - 133.
2. DINELLI, W., *Seminário sobre resinas compostas para dentes posteriores*. Revista Gaúcha Odontológica, 1988. **36**: p. 197.
3. BRADEN, M., CLARKE, R.L., NICHOLSON, J., PARKER, S., *Polymeric Dental Materials*. 1997, Tokio: Springer.
4. CAUGHMAN, W.F., RUEGGERBERG, F.A. , CURTIS JR, J.W., *Clinical guidelines for photocuring restorative resins*. Journal of American Dental Association, 1995. **126**: p. 1280-1286.
5. PEUTZFELDT, A., *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. Eur J Oral Science, 1997. **105**(2): p. 97 - 116.
6. CORREA, I.C., *Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz*, in *Materiais Dentários*. 2003, Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo: São Paulo. p. 151.
7. STANSBURY, J.W., DICKENS, S. H., *Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers*. Polymer, 2001. **42**: p. 6363 - 6369.
8. FERRACANE, J.L., GREENER, E.H., *The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins*. Journal of Biomedical Materials Research, 1986. **20**(1): p. 121-131.
9. ELLIOTT, J.E.L., L. G.; BOWNMAN, C. N., *Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins*. Dental Materials, 2001. **17**(3).
10. BURTSCHER, P., RHEINBERGER, V., *Efficiency of various light initiators after curing with different light-curing units*. Journal of dental Research, 2003. **81**: p. 42.
11. SHORTALL, A., HARRINGTON, E., *Guidelines for the selection, use, and maintenance of visible light activation units*. Restorative Dentistry, 1996. **180**(10): p. 383-387.

12. KURACHI, C., TUBOY, A.M., MAGALHÃES, D.M., BAGNATO, V.S., *Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices*. Dental Materials, 2001. **17**: p. 309 - 315.
13. ASMUSSEN, E., PEUTZFELDT, A., *Light-emitting diode curing: Influence on selected properties of resin composites*. Quintessence International, 2002. **34**(1): p. 71-75.
14. MILLS, R.W., *Blue light emitting diodes - an alternative method of light curing?* British Dental Journal, 1995. **178**: p. 169.
15. FUJIBAYASHI, K., ISHIMARU, K., TAKAHASHI, N., KOHNO, A., *Newly Developed Curing Unit Using Blue Light-Emitting Diodes*. Dentistry in Japan, 1998. **34**: p. 49-53.
16. YOON, T.H., LEE, Y.K., LIM, B. S., KIM, C.W., *Degree of polymerization of resin composites by different light sources*. Journal of Oral Rehabilitation, 2002. **29**: p. 1165-1173.
17. FERRACANE, J.L., MITCHEN, J.C., CONDON, J.R., TODD, R., *Wear and Marginal Breakdown of Composites with Various Degrees of Cure*. Journal of Dental Research, 1997. **76**(8): p. 1508-1516.
18. HOFMANN, N., HUGO, B., KLAIBER, B., *Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness*. Europe Journal of Oral Science, 2002. **110**: p. 471-479.
19. LEONARD, D.L., CHARLTON, D.G., ROBERTS, H.W., COHEN, M.E., *Polymerization Efficiency of LED Curing Lights*. Journal of Esthetic Restorative Dentistry, 2002. **14**: p. 286-295.
20. SWIFT JR., E.J., *Led Curing Lights*. Journal of Esthetic Restorative Dentistry, 2002. **14**(4): p. 206-207.
21. DUNN, W.J., BUSH, A.C., *A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light-curing units*. Journal of American Dental Association, 2002. **133**: p. 335-341.
22. WHITTERS, C.J., GIRKIN, J.M., CAREY, J.J., *Curing of dental composites by use of InGaN light-emitting diodes*. Optics Letters, 1999. **24**(1): p. 67-68.
23. JANTA, R., ROULET, J.F., KAMINSKY, M., STEFFIN, G., LATTA, M., *Color stability of resin matrix restorative materials as function of the method of light activation*. Eur J Oral Science, 2004. **112**: p. 280-285.

24. DIETSCHI, D., CAMPANILLE, G., HOLZ, J., MEYER, J.M., *Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study*. Dental Materials, 1994. **10**: p. 353-362.
25. BUCHALLA, W., ATTIN, T., HILGERS, R., HELLWIG, E., *The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid a microfilled composite*. Journal of Prosthetic Dentistry, 2002. **87**: p. 264-270.
26. AMEYE, C., LAMBRECHTS, P., VANHERLE, G., *Conventional and microfilled composites resins. Color stability and marginal adaptation*. Journal of Prosthetic Dentistry, 1981. **46**: p. 623-630.
27. TEN BOSCH, J.J., COOPS, J.C., *Tooth color and reflectance as related to light scattering and enamel hardness*. Journal of Dental Research, 1995. **74**: p. 374-380.
28. WATTS, A., ADDY, M., *Tooth discolouration and staining: a review of the literature*. British Dental Journal, 2001. **190**: p. 309-316.
29. HUGHES, J.A., WEST, N.W., PARKER, D.M., NEWCOMBE, R.G., ADDY, M., *Development and evaluation of a low erosive blackcurrant juice drink in vitro and in situ 1. Comparison with orange juice*. Journal of Dentistry, 1999. **27**: p. 285 - 289.
30. CAIMS, A.M., WATSON, M., CREANOR, S.L., FOYE, R.H., *The pH titratable acidity of a range of diluting drinks and their potential effect on dental erosion*. Journal of Dentistry, 2002. **30**: p. 313-317.
31. GALE, M.S., DARVELL, B.W., *Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations*. Journal of Dentistry, 1999. **27**: p. 89 - 99.
32. YAP, A.U.J., TAN, S.H.L., WEE, S.S.C., LEE, C.W., LIM, E.L.C., ZENG, K.Y., *Quemical degradation of composite restoratives*. Journal of Oral Rehabilitation, 2001. **28**: p. 1015 - 1021.
33. YAP, A.U.J., MAH, M.K.S., LYE, C.P.W., LOH, P.L., *Influence of dietary simulating solvents on the hardness of provisional restorative materials*. Dental Materials, 2004. **20**: p. 370 - 376.
34. FREITAS, F.G., DE GOES, S.C.M.F., MORAIS, E.A.N.S., *Ação de Ácidos Sobre a Resina Composta*. RGO, 1998. **46**(4): p. 201 - 204.
35. GORDAN, V.V., PATEL, S.B., BARRETT, A.A., SHEN, C., *Effect of Surface Finishing and Storage Media on Bi-axial Flexure Strength and Microhardness of Resin-Based Composite*. Operative Dentistry, 2003. **28**(5): p. 560 - 567.

36. MARINS, N.M.S., *Deposição de carbono amorfo hidrogenado sobre instrumento de corte cirúrgico (lâmina de bisturi)*, in *Programa de Bioengenharia do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento*. 2003, Universidade do Vale do Paraíba - Univap: São José dos Campos. p. 59.
37. HUTCHINGS, R., SHORT, K.T., TENDYS, J., *Investigation of plasma immersion ion implanted surfaces by instrumented indentation*. Surface and Coating Technology, 1996(83): p. 243 - 249.
38. LEE, E.H., LEE, Y., OLIVER, E.C., MANSUR, L.K., *Hardness measurements of Ar<sup>+</sup> beam treated polyamide by depth sensing ultra load indentation*. Journal of Matter. Research, 1993. **8**(2): p. 377 - 387.
39. CRAIG, R.G., POWERS, J.M., *Propriedades Mecânicas*, in *Materiais Dentários Restauradores*, Santos, Editor. 2004: São Paulo. p. 67 - 82.
40. QUINTELLA, C.M., GONÇALVES, C.C., PEPE, I.M., LIMA, A.M.V., MUSSE, A.P.S., *Automated system to acquire fluorescence, polarization and anisotropy maps within liquid flows*. Journal Of Automated Methods Management In Chemistry, 2002. **24**(2): p. 31-39.
41. GONÇALVES, C.C., QUINTELLA, C., *Desenvolvimento da técnica PLF e sua aplicação para o estudo do alinhamento intermolecular de sistemas líquidos dinâmicos*, in *Programa de pós-graduação em Química - Instituto de Química*. 2001, Universidade Federal da Bahia - UFBA: Salvador. p. 109.
42. QUINTELLA, C.M., GONÇALVES, C.C., CASTRO, M.T.P.O., PEPE, I.M., MUSSE, A.P.S., LIMA, A.M.V., *Observation of the Effect of Wetting Efficiency on a Flow of Liquids Impinging on Solid Substrates by Fluorescence Depolarization*. J Phys. Chem., 2003. **107**: p. 8511-8516.
43. MACDOGALL, D.B., *Colour measurement of food: principles and practice.*, in *Colour in food*, D.B. MacDogall, Editor. 2002, Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England.
44. SANDNER, B., KAMMER, S., WARTEWIG, S., *Crosslinking copolymerization of epoxy methacrylates as studied by Fourier transform Raman spectroscopy*. Polymer, 1996. **37**(21): p. 4705-4712.
45. XU, J., BUTLER, I. S., GIBSON, D.F.R., STANGEL, I., *High-pressure infrared and FT-Raman investigation of a dental composite*. Biomaterials, 1997. **18**(24): p. 1653-1657.

46. KAMMER, S., ALBINSKY, K, SANDNER, B., WARTEWIG, S., *Polymerization of hydroxyalkyl methacrylates characterized by combination of FT-Raman and step-scan FT-i.r. photoacoustic spectroscopy*. Polymer, 1999. **40**: p. 1131-1137.
47. ORÉFICE, R.L., DISCACCIATI, J.A.C., NEVES, A.D., MANSUR, H.S., JANSEN, W.C., *In situ evaluation of the polymerization kinetics and corresponding evolution of the mechanical properties of dental composites*. Polymer Test, 2003. **22**: p. 77-81.
48. SHIN, W.S., LI, X.F., SCHWARTZ, B., WUNDER, S.L., BARAN, G.R., *Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy*. Dental Materials, 1993. **9**(5): p. 317-324.
49. TARLE, Z., MENIGA, A. , KNEZEVIK, A., SUTALO, J., RISTIC, M. , PICHLER, G., *Composite conversion and temperature rise using a convencional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit*. Journal of Oral Rehabilitation, 2002. **29**: p. 662-667.
50. LELOUP, G., HOLVOET, P.E., BEBELMAN, S., DEVAUX, J., *Raman scattering determination of the depth of cure of light-activated composites: influence of different clinically relevant parameters*. Journal of Oral Rehabilitation, 2002. **29**(6): p. 510-515.
51. PIANELLI, C., DEVAUX, J., BEBELMAN, S., LELOUP, G., *The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins*. J Biomed Mater Res, 1999. **48**: p. 675-681.
52. SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D.C., *Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain*. Dental Materials, 2000. **16**(4): p. 292-296.
53. STANSBURY, J.W., DICKENS, S. H., *Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy*. Dental Materials, 2001. **17**: p. 71-79.
54. YAP, A.U.J., LEE, H.K., SABAPATHY, R., *Release of methacrylic acid from dental composite*. Dental Materials, 2000. **16**: p. 172-179.
55. SANTERRE, J.P., SHAJIL, L., LEUNG, B.W., *Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products*. Crit. Rev. Oral Biol. Med., 2001. **12**: p. 136-151.
56. Hertzberg, R.W., *Deformations and Fracture Mechanisms of Engineering Materials*. 1996, New York: Wiley.
57. QUINTELLA, C.M.M., A.P.S.; CASTRO, M.T. P.O.; GONÇALVES, C.C.; WATANABE, Y.N., *Observation of wall wettability under imposed flow by fluorescence*



- depolarization: dependence on surface oxygen content and degree of polymer branching.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(1): p. 201-208.
58. KASHKET, S., YASKELL, T., *Effectiveness of calcium lactate added to food in reducing intraoral demineralization of enamel.* Caries Research, 1997. **31**(6): p. 429-433.
  59. REYNOLDS, E.C., *Anticariogenic complexes of amorphous calcium phosphate stabilized by casein phosphopeptides: a review.* Spec Care Dentist, 1998. **18**(1): p. 8-16.
  60. PRAKKI, A., CILLI, R., MONDELLI, R.F.L., KALACHANDRA, S., PEREIRA, J.C., *Influence of pH environment on polymer based dental material properties.* Journal of Dentistry, 2005. **33**: p. 91-98.
  61. FERRACANE, J.L., BERGE, X.H., CONDOR, J.R., *In vitro aging of dental composites in water-effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling.* J Biomed Mater Res, 1998. **42**: p. 465-472.
  62. BRAZEL, C.S., PEPPAS, N.A., *Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable hydrophilic glassy polymers.* Polymer, 1999. **40**: p. 3383-3398.
  63. BRAZEL, C.S., PEPPAS, N.A., *Dimensionless analysis of swelling of hydrophilic glassy polymers with subsequent drug release from relaxing structures.* Biomaterials, 1999. **20**(721-732).
  64. SIDERIDOU, I., TSERKI, V., PAPANASTASIOU, G., *Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins.* Biomaterials, 2003. **24**: p. 655-665.
  65. SATOU, N., KHAN A.M., MATSUMAE, I., SATOU, J., SHINTANI, H., *In vitro color change of composite-based resins.* Dental Materials, 1989. **5**: p. 384-387.
  66. SEGHI, R.R., GRITZ, M.D., KIM, J., *Colorimetric changes in composites resulting from visible-light-initiated polymerization.* Dental Materials, 1990. **6**: p. 133-137.
  67. OKUBO, S.R., KANAWATI, A., RICHARDS, M.W., CHILDRESS, S., *Evaluation of visual and instrument shade matching.* J Prosthet Dent, 1998. **80**: p. 642-648.
  68. UM, C.M., RUYTER I.E., *Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea.* Quintessence International, 1991. **22**: p. 377-386.
  69. STOBER, T., GILDE, H., LENZ, P., *Color stability of highly filled composite resin materials for facing.* Dental Materials, 2001. **17**: p. 87-94.
  70. GULER, A.U., YILMAZ, F., KULUNK, T., GULER, E., KURT, S., *Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials.* J Prosthet Dent, 2005. **94**(2): p. 118-124.

71. INOKOSHI, S., BURROW, M.F., KATAUMI, M., YAMADA, T., TAKATSU, T., *Opacity and color changes of tooth-colored restorative materials*. Operative Dentistry, 1996: p. 73-80.
72. KIM, H.S., UM, C.M., *Color differences between resin composites and shade guides*. Quintessence International, 1996. **27**: p. 559-567.
73. MAALHAGH-FARD, A., WAGNER, W.C., PINK, F.E., NEME, A.M., *Evaluation of surface finish and polish of eight provisional restorative materials using acrylic bur and abrasive disc with and without pumice*. Operative Dentistry, 2003. **28**: p. 734-739.

## **8- ANEXOS**

## ANEXO 1

Composição das resinas compostas segundo o fabricante:

**CHARISMA:** é uma resina micro-híbrida a base de Microglass<sup>®</sup>, radiopaca, com liberação de fluoretos, de alto brilho, indicada para restauração em dentes anteriores e posteriores. Composta por vidro de bário alumínio fluoretado (0,02 – 2 $\mu$ m), dióxido de silício altamente disperso (0,02 - 0,07 $\mu$ m), com tamanho médio de partículas de 0,7 $\mu$ m. A resina Charisma contém monômeros metacrilatos.

**DURAFILL:** resina à base de micropartículas, com polimento de alto brilho, em combinação com um sistema adesivo apropriado é indicada para o tratamento de restaurações estéticas em dentes anteriores. Durafill é produzido com base em uretano dimetacrilato (UDMA), contendo dióxido de silício altamente disperso (0,02 - 0,07 $\mu$ m), partículas pré-polimerizadas (10 – 20 $\mu$ m) e com tamanho médio de partícula de 0,04 $\mu$ m.

**FILTEK SUPREME:** restaurador universal desenvolvido para uso em restaurações de dentes anteriores e posteriores. As partículas inorgânicas são uma combinação de agregados de matriz de zircônia/sílica com um tamanho médio de partícula de 0,6 a 1,4 $\mu$ m com tamanho de partícula primário de 5 a 20 nm e uma incorporação de sílica de 20 nm não aglomerada. Contém monômeros de Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e bis-EMA.

**FILTEK Z250:** resina desenvolvida para restaurações de dentes anteriores e posteriores, as partículas inorgânicas são à base de zircônia e sílica. A carga inorgânica representa 60% em volume, com tamanho médio de partículas na faixa entre 0,19 a 3,3  $\mu$ m. Contém monômeros de bis-GMA, UDMA e bis-EMA.

## ANEXO 2